

Präparative und röntgenographische Untersuchungen
an Cyanohalogenomercuraten(II)

von
Herbert M. Frohring
aus
Rehau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Cyanohalogenomercuraten(II)

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Herbert M. Frohring

aus

Rehau

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.1980

Vorsitzender der

Promotionskommission:	Professor Dr. H. Wegener
Erstberichterstatte:	Professor Dr. K. Brodersen
Zweitberichterstatte:	Professor Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1978 bis Juni 1980 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN für die Anregung zur Bearbeitung des Themas, für seine wertvolle wissenschaftliche Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. G. THIELE danke ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die wertvollen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. BREITINGER bin ich für die Unterstützung bei der Anfertigung des schwingungsspektroskopischen Teils dankbar.

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	6
2.1. Literaturüberblick	6
2.2. Bindungsverhalten der CN-Gruppe	12
3. Röntgenographischer Teil	14
3.1. Untersuchungen am $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$	15
3.1.1. Röntgenographische Charakterisierung	15
3.1.2. Parameterbestimmung	15
3.1.3. Strukturbeschreibung und Diskussion	18
3.2. Untersuchungen am $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21
3.2.1. Röntgenographische Charakterisierung	21
3.2.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung	22
3.2.3. Strukturbeschreibung und Diskussion	23
3.3. Untersuchungen am $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	29
3.3.1. Röntgenographische Charakterisierung	29
3.3.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung	29
3.3.3. Strukturbeschreibung und Diskussion	32
3.4. Untersuchungen am $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	37
3.4.1. Röntgenographische Charakterisierung	37
3.4.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung	37
3.4.3. Strukturbeschreibung und Diskussion	40

	Seite
3.5. Untersuchungen an $\text{KHgX}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	48
3.5.1. Röntgenographische Charakterisierung	48
3.5.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung am $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$	49
3.5.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur von $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$	53
3.6. Röntgenographische Untersuchungen an weiteren Verbindungen der Stöchiometrie $\text{AHg}(\text{CN})_2\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $n = 0 - 2$)	62
3.6.1. Untersuchungen am $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)	62
3.6.2. Untersuchungen am $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$	64
3.6.3. Isotype Strukturen aus der Reihe der Dicyanohalogenomercurate	65
3.7. Zusammenfassende Betrachtung der Strukturen der Dicyano(pseudo)halogenomercurate	67
4. Spektroskopischer Teil	81
4.1. Normalschwingungen des linearen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Moleküls ($\text{D}_{\infty h}$)	81
4.2. Schwingungsspektren der Dicyanohalogenomercurate	82
4.3. Schwingungsspektren der Dihalogenocyanomercurate	95
5. Experimenteller Teil	100
5.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	100
5.2. Darstellung von Dicyanomonoalogenomercuraten	100

	Seite
5.2.1. Natriumverbindungen	100
5.2.2. Kaliumverbindungen	105
5.2.3. Rubidiumverbindungen	107
5.2.4. Ammoniumverbindungen	109
5.3. Darstellung von Monocyanodihalogeno- mercuraten	111
5.3.1. Kaliumverbindungen	111
5.3.2. Versuche zur Darstellung weiterer Monocyanodihalogenomercurate	113
5.4. Analysenmethoden	113
5.5. Dichtebestimmung	114
5.6. Thermoanalytische Untersuchungen	115
5.7. Schwingungsspektren	115
5.8. Röntgenographische Untersuchungen	116
5.8.1. Pulveraufnahmen	116
5.8.2. Einkristallaufnahmen	116
5.8.3. Diffraktometermessungen	116
5.9. Durchführung der Berechnungen	117
6. Guinieraufnahmen	120
7. Zusammenfassung	132
8. Literaturverzeichnis	136

1. Einleitung und Problemstellung

Wie durch eine Reihe von Strukturuntersuchungen an Pseudohalogenomercuraten der d^{10} -Kationen gezeigt werden konnte (1 - 5), bestimmt der Platzbedarf des Gegenkations in erheblichem Umfang die Geometrie, Verknüpfung und die Bindungsverhältnisse der komplexen Anionen. Ligandenfeldeffekte, die für die meisten Übergangsmetallkomplexe einen wesentlichen Anteil an der Ausbildung des Koordinationspolyeders besitzen, treten hier nicht auf.

In den Strukturen der Quecksilber(II)-salze findet man bevorzugt digonale, trigonale und tetraedrische Koordination am Quecksilber. Eine Abgrenzung der Koordinationssphäre ist jedoch schwierig, da durch Differenzierung der Abstände und Deformation der Bindungswinkel Übergänge zwischen den einzelnen Koordinationspolyedern und Aufweitung zu noch höheren Koordinationszahlen diskutiert werden können. Ausgehend von einer linearen X-Hg-X-Einheit sind diese Zusammenhänge in Abb. 1.1. verdeutlicht. Gute Donatoren wie I^- und CN^- begünstigen dabei eine Erhöhung der Bindigkeit des Quecksilbers unter Übergang der sp - in eine sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung.

Wenn unterschiedliche Anionen nebeneinander um die Koordination des Quecksilbers in Konkurrenz treten, sind verschiedene Modelle des Aufbaus denkbar. Große Unterschiede in der Donorfähigkeit beider Anionen sollten dazu führen, daß der bessere Donor eine starke kovalente Bindung zum

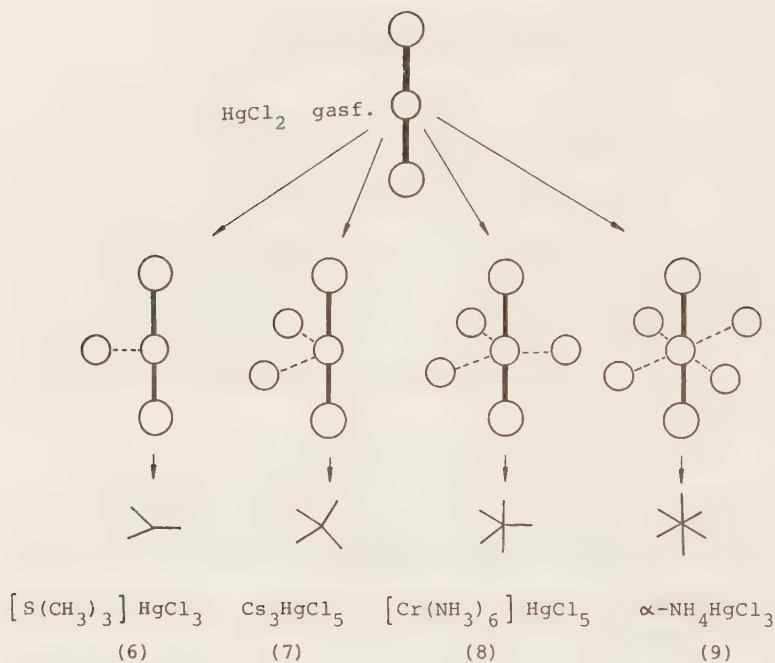


Abb. 1.1.: Aufweitung der linearen HgX_2 -Einheit zu höherer Koordination

Quecksilber eingeht, während der andere Partner nur mehr oder weniger starke elektrostatische Wechselwirkungen ausbildet. Diese Anordnung wird im Doppelsalz $KI \cdot Hg(CN)_2$ (10) gefunden, in dem, neben $Hg(CN)_2$ -Einheiten mit kovalenten Bindungen, isolierte I^- - und K^+ -Ionen vorliegen. Der Grund für dieses Koordinationsverhalten ist in der großen Stabilität der Hg-C-Bindung zu sehen.

Bei Cyanohalogenomercuraten mit den elektronegativeren Halogenen sollte ein Aufbau als Doppelsalz noch begünstigter sein. Nach BLITZ (11) kann aus dem Verhältnis der Summe der Molvolumina der Ausgangskomponenten und dem Molvolumen der Verbindung auf deren Aufbau als Doppelsalz oder als Komplexverbindung geschlossen werden. So findet man in der Regel eine Volumenzunahme im Fall einer Komplexverbindung, während ein additives Verhalten resp. eine Volumenabnahme auf den Aufbau als Doppelsalz hindeutet. Entsprechende Berechnungen wurden von HILFRICH (12) für eine Vielzahl von Dicyanohalogenomercuraten durchgeführt, und in allen Fällen konnte der Doppelsalzcharakter bestätigt werden. Wie aus Tabelle 1.1. ersichtlich, kristallisieren die meisten dieser Verbindungen im Strukturtyp des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$. Lediglich die Chlor- und Natriumverbindungen nehmen eine Sonderstellung ein. Es liegt auf der Hand, den Grund dafür in den kleineren Radien dieser beiden Ionen zu sehen. Während auch für diese Verbindungen nach den vorangegangenen Ausführungen eine 2+4 Koordination für das Quecksilber erwartet werden muß, kann jedoch keine Prognose über die Verknüpfung der Oktaeder gewagt werden. So liegen in den Strukturen von α - und β - NH_4HgCl_3 $[\text{HgCl}_6]$ -Oktaeder vor, die in der α -Modifikation (9) über 4 Kanten zu Schichten verknüpft sind, während in der β -Form (28) die Verknüpfung über 2 Kanten zu Doppeloktaederketten erfolgt.

Tab. 1.1.: Strukturen der Alkalidicyanohalogeno-
mercurate $\text{AHg}(\text{CN})_2\text{X}$ (26)

X \ A	Na	K	Rb	Cs
Cl	• $n\text{H}_2\text{O}$ $n = 0; 1; 2$ Cmc $Z = 4$ isostrukturell $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$			
Br				
I				
SCN				
OCN	• $2\text{H}_2\text{O}$ P2/m $Z = 1$			• H_2O C2/c $Z = 1$

Da Untersuchungen im System der Dicyanohalogeno-mercurate mit mittleren und großen Anionen und Kationen die überraschend große Flexibilität der Struktur des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ bezüglich der Anpassung an unterschiedliche Radienverhältnisse - sowohl des Kations als auch des Anions - zeigten, sollte untersucht werden, zu welchen strukturellen Änderungen der Übergang zu kleinen Ionen führt, um daraus u.U. auch Rückschlüsse auf den Grund für die große Variationsbreite der $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Struktur ziehen zu können. Besonders interessant erschien in diesem Zusammenhang eine Strukturaufklärung an der im Schnittpunkt der beiden Felder liegenden Verbindung $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Der strukturelle Aufbau der Cyanodihalogenomercurate mit Alkalikationen liegt noch völlig im dunkeln.

Während sich die Koordination des Quecksilbers in den Dicyanohalogenomercuraten mit dem Hg:CN-Verhältnis von 1:2 noch relativ leicht abschätzen läßt, können Prognosen für die Koordination in den Monocyanodihalogenomercuraten nicht so einfach gestellt werden. Das im Vergleich zu den Dicyanohalogenomercuraten verschobene Verhältnis von Halogen zu Pseudohalogen läßt hier eine Verbindungsklasse erwarten, deren strukturelle Aufklärung einen interessanten Beitrag zur Strukturchemie der gemischten Cyanohalogenomercurate liefern kann.

Hier können unsymmetrisch substituierte X-Hg-CN-Hanteln vorliegen, aber auch das Auftreten einer ${}^1_{\infty}[\text{HgCN}]^+$ -Kette mit isolierten Anionen und Kationen - ähnlich wie beim $\text{Hg}(\text{CN})(\text{NO}_3)$ (13) und $(\text{HgCN})_2\text{TiF}_6$ (14) - wäre möglich. Ein anderer Strukturvorschlag kann aus den Arbeiten von PÜRZER (15) über das $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{HgI}_2\text{CN}$ abgeleitet werden.

Aus spektroskopischen Messungen postuliert er für diese Verbindung einen Aufbau aus isolierten $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Kationen, HgI_4^{2-} -Anionen und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hanteln. Es soll hier nicht versucht werden, noch weitere Spekulationen über den möglichen strukturellen Aufbau der Monocyanodihalogenomercurate anzustellen. Eine Lösung dieses Problems liefert die Röntgenstrukturanalyse.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Literaturüberblick

Als Koordinationspolyeder für das Quecksilber in den Halogenomercuraten werden bevorzugt tetraedrische, trigonal-bipyramidale und oktaedrische Baueinheiten gefunden. Kriterien, die die Ausbildung des Koordinationspolyeders beeinflussen, sind u.a. die Größe des Gegenkations und der kovalente Charakter der Hg-X-Bindung. Dieser Sachverhalt wird von mehreren Autoren beschrieben. In den mehr auf empirischer Grundlage beruhenden Arbeiten von GRDENIC (16) bzw. FISCHER und DRAGO (17) wird die Elektronegativität bzw. die Donorfähigkeit der Liganden als ausschlaggebendes Kriterium angesehen. Einen mehr theoretischen Ansatz zur Lösung dieses Problems liefern die Arbeiten von ORGEL (18) und NYHOLM (19).

In Abhängigkeit von der Verknüpfung der Koordinationspolyeder werden unterschiedliche Aufbauprinzipien, wie Ketten, Schichten und isolierte Baugruppen gefunden.

Schichten treten in der Struktur von $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ (9) und RbHgCl_3 (20) auf. Gestauchte Oktaeder sind hier über 4 Kanten zu Schichten der Zusammensetzung ${}^2[\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/4}]$ verknüpft. Eine verzerrte Perovskit-Struktur wird für das CsHgCl_3 (21) gefunden und für das CsHgBr_3 (20) vermutet. Isolierte Oktaeder treten in der Verbindung Tl_4HgBr_6 (22) auf. Isolierte Tetraeder werden u.a. für Cs_2HgI_4 (23), $\text{CaHgI}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (24) Cs_3HgCl_5 (7)

und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (25) beschrieben. In den Chlorokomplexen $\text{AHgCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{NH}_4$; $n = 0; 1$) werden Doppeloktaederketten der Bauformel $\overset{1}{\infty}[\text{HgXX}_{2/2}\text{X}_{3/3}]$ gefunden (22, 26 - 29), wie sie auch für die Struktur des NH_4CdCl_3 beschrieben werden. Einfache Oktaederketten aus über 2 gemeinsame Kanten trans-verknüpfte Polyeder werden in den Strukturen von $\text{A}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4$) beobachtet (30 - 32). Eine trigonale Koordination wird für das Quecksilber in den Strukturen von $\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (33) und Hg_2NHBr_2 (34) beschrieben. Durch eingelagerte Halogenidionen zwischen den trigonalen Einheiten wird in diesen Verbindungen eine Kette aus trans-verknüpften trigonalen Bipyramiden der Zusammensetzung $\overset{1}{\infty}[\text{HgX}_3\text{X}_{2/2}]$ gebildet. Tetraederketten der Bauformel $\overset{1}{\infty}[\text{HgX}_2\text{X}_{2/2}]$ treten in den Strukturen von $\text{KHgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (35 - 37) auf. Eine Zwischenstellung zwischen einer tetraedrischen und einer trigonalen Koordination kommt dem Quecksilber in der von WHITE (38) untersuchten Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{HgBr}_3$ zu, in der neben 3 kurzen Hg-Br-Abständen im Bereich von 249 bis 255 pm noch ein aufgeweiteter Abstand von 292 pm zum Bromatom einer benachbarten HgBr_3 -Einheit auftritt.

Eine ähnliche Anordnung wird auch für die Struktur des $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ (1) angegeben. Die Quecksilberatome und 3 CN-Gruppen bilden ein annähernd trigonal-planares Komplexanion mit Koordination über das Kohlenstoffatom. Jedes Quecksilberatom ist noch zusätzlich durch schwache, interionische Wechselwirkungen an das Stickstoffatom eines weiteren Komplexanions gebunden, so daß sich Zickzack-Ketten aus trigonalen Pyramiden

ergeben. Die analoge Rubidiumverbindung ist isostrukturell gebaut (39). Die entsprechenden Natrium- und Kaliumsalze " $\text{NaHg}(\text{CN})_3 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$ " und " $\text{KHg}(\text{CN})_3$ " wurden von JANDER und GRÜTTNER (40) und GROSSMANN (41) beschrieben. Neuere Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von PENNEMAN und JONES (42) am System $\text{KCN} - \text{Hg}(\text{CN})_2$ in flüssigem HCN zeigten, daß in Lösung ein $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ -Anion vorliegt. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Festkörper zeigt aber nur die Banden des $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$, während die scharfe Bande des $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ -Anions verschwunden ist. Ähnliche Verhältnisse kann man auch für das " $\text{NaHg}(\text{CN})_3 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$ " vermuten. Der Grund für die Instabilität der Na- und K-Verbindungen - im Gegensatz zu den Rb- und Cs-Salzen - dürfte in dem kleineren Ionenradius der leichteren Alkalimetalle begründet liegen. Die Tetracyanomercurate $\text{A}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) wurden dargestellt und röntgenographisch untersucht (1, 39, 43 - 45). Die Kaliumverbindung kristallisiert in der Spinellstruktur, während die anderen Verbindungen verzerrte Spinellstrukturen ausbilden.

Dimere Einheiten mit verbrückenden Pseudohalogenogruppen werden in den Strukturen von $\text{CsHg}(\text{SCN})_3$ (3) und Di- μ -cyano-ae-dicyano-bis(tricyclohexylphosphin)di-Quecksilber(II) (46) gefunden. In beiden Fällen treten zwei über eine Kante verknüpfte Tetraeder auf. Während in der ersten Verbindung die Quecksilberatome über das Schwefelatom der SCN-Gruppe verknüpft sind, findet man in der zweiten Cyanogruppen in end-to-end Verknüpfung.

An den gemischten Dicyano(pseudo)halogenomercuraten der Stöchiometrie $AHg(CN)_2X \cdot nH_2O$ ($A = Na, K, Rb, Cs$; $X = Cl, Br, I, SCN, OCN, N_3$; $n = 0 - 2$) wurden von mehreren Autoren präparative, schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt.

Eine Röntgenstrukturanalyse an einem Dicyanohalogenomercurat wurde von KRUSE (10) am $KHg(CN)_2I$ durchgeführt. BAUER (39) und HILFRICH (12) konnten für eine Reihe weiterer wasserfrei kristallisierender Dicyanohalogenomercurate die Isotypie zu dieser Struktur nachweisen. Lediglich die Chlor- und Natriumverbindungen zeigten nicht diesen strukturellen Aufbau. Von HILFRICH wurden auch die ersten Strukturbestimmungen an Dicyanopseudohalogenomercuraten durchgeführt (12, 56).

Bei diesen Verbindungen handelt es sich durchweg um Doppelsalze, die aus annähernd linearen $Hg(CN)_2$ -Einheiten, A^+ - und X^- -Ionen aufgebaut sind. Durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen mit den X^- -Anionen wird die Umgebung des Quecksilbers zu einer 2+4-Koordination aufgeweitet. Die Verknüpfung der Oktaeder erfolgt über 4 Kanten zu Schichten der Bauformel $\infty [Hg(CN)_2X_{4/4}]$. Die Koordination der Gegenkationen erfolgt über die N-Atome der CN-Gruppen. Eine koordinative Wechselwirkung des Wassers mit dem Quecksilber wird in keinem Fall beobachtet. Untersuchungen an Dicyanohalogenomercuraten mit großen organischen Kationen wurden von PÜRZER (15) durchgeführt. Aus spektroskopischen und röntgenographischen Messungen am $[(CH_3)_4N]Hg(CN)_2I$ postulierte er für diese

$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (47 - 48)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (48, 58)	$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (12)
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (49)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12, 50, 59)	$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12)
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ (50)		
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (49, 51)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br}$ (12, 48, 58 - 60)	$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{Br}$ (12)
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (50, 52)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50, 61)	
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{I} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (50, 52 - 55)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ (10, 62)	$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{I}$ (39)
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (49)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{SCN}$ (12, 51, 56, 57)	$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{SCN}$ (12, 56)
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12, 56)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{OCN}$ (12, 56)	$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{OCN}$ (12, 56)
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12, 56-57)	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{N}_3$ (12, 56, 63)	

Verbindung einen Aufbau aus annähernd linearen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten, die über zwei Iodidionen mit Brückenfunktion zu Ketten der Zusammensetzung $\infty[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}_{2/2}]$ verknüpft sind. Von demselben Autor wird erstmalig über Untersuchungen zur Strukturchemie eines Monocyanodihalogenomercurats, dem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{HgI}_2\text{CN}$, berichtet. Schwingungsspektren und UV-Spektren deuten darauf hin, daß in der Struktur isolierte $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ -Kationen, verzerrt tetraedrische HgI_4^{2-} -Anionen und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hanteln nebeneinander vorliegen. Hinweise auf das bei dieser Stöchiometrie denkbare Auftreten von unsymmetrisch substituierten X-Hg-CN-Hanteln werden nicht gefunden. Über eine von der Zusammensetzung analoge Verbindung mit einem Alkalikation wird von AGRAWAL und MEHROTRA (58) bei KHgCl_2CN und KHgBr_2CN berichtet. Eigene Untersuchungen zeigten, daß die beiden, nur durch Elementaranalysen charakterisierten Verbindungen, als Monohydrate zu formulieren sind. Versuche zur Darstellung der entsprechenden Iodoverbindung schlugen fehl (62). Die deutlich bessere Löslichkeit von HgI_2 in wäßriger KCN-Lösung legt die Bildung von $\text{HgI}_2(\text{CN})_2^{2-}$, HgI_2CN^- und höherer Aggregationen in Lösung nahe; spektroskopische (53) und konduktometrische (62) Messungen bestätigen dies. Bei dem Versuch, die Verbindung als Festkörper zu isolieren, kommt es jedoch zur Disproportionierung nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei den reinen Halogeno- und Cyanomercuraten erweisen sich die Komplexe A_2HgX_4 stabiler als die entsprechenden 1:1-Addukte. Um so überraschender ist es, daß bei den gemischten Komplexen fast ausschließlich Verbindungen der Zusammensetzung $AHg(X,CN)_3 \cdot nH_2O$ in kristalliner Form erhalten werden. Lediglich HARTH (64) beschreibt die Darstellung von $K_2Hg(CN)_2Cl_2$ und $K_2Hg(CN)_2Br_2$ als Festkörper. Hinweise auf das Auftreten solcher Komplexe in Lösung werden von mehreren Autoren (42,53,62,65 - 69) aus den Ergebnissen spektroskopischer und thermodynamischer Messungen abgeleitet. Dabei werden Komplexanionen der Zusammensetzung $[Hg(CN)_3X]^{2-}$ und $[Hg(CN)_2X_m]^{m-}$ gefunden.

2.2. Bindungsverhalten der CN-Gruppe

Die röntgenographische Unterscheidung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome der CN-Gruppe bereitet wegen der sehr ähnlichen Streuanteile beider Atome erhebliche Schwierigkeiten, so daß es aufgrund von Röntgendaten nahezu unmöglich ist, zwischen den beiden möglichen Konfigurationen zu unterscheiden. Lediglich durch Auswertung der thermischen Schwingungsellipsoide ist in manchen Fällen (70) eine zuverlässige Zuordnung zu einer Konfiguration möglich.

Für die Hochtemperaturmodifikationen der Alkalicyanide wird eine statisch statistische Verteilung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome der CN-Gruppe und ein dynamisches Modell

mit frei rotierenden Cyanidionen (71 - 74) diskutiert. Neutronenbeugungsuntersuchungen an pulverförmigen Proben führten ebenfalls zu keiner prinzipiellen Entscheidung. Für den Fall einer freien Rotation ergibt sich für die CN-Gruppe ein Ionenradius von 192 pm (75), ein zwischen den Radien des Chlorid- und Bromidions liegender Wert. Für den CN-Abstand werden Werte zwischen 108 bis 122 pm erhalten.

In Cyanoverbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen kann eine freie Rotation der CN-Gruppe nicht mehr stattfinden. Durch halbempirische Berechnungen am Cyanidion (76) konnte gezeigt werden, daß das Kohlenstoffende der CN-Gruppe eine stärkere Basizität aufweist, und es sollte somit als Donoratom fungieren. Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigten die Formulierung als Cyanogruppe. Für eine Cyanidgruppe in Brückenfunktion mit end-to-end-Verknüpfung kann aber auch damit u.U. keine Entscheidung über das Bindungsverhalten getroffen werden (13).

3. Röntgenographischer Teil

Vorbemerkung

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte im allgemeinen durch Umsetzung der binären Komponenten in wäßriger Lösung. Die molare Zusammensetzung der eingesetzten Ausgangsverbindungen wurde dabei im Verhältnis 1:3 bis 3:1 variiert. In Einzelfällen (z.B. $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$) konnten auch durch Variation des Lösungsmittels (abs. Methanol, Ethanol, Acetonitril) Erfolge erzielt werden. Eine weitere Möglichkeit zu dehydratisierten Phasen zu gelangen, bestand in der Entwässerung der Hydrate bei erhöhter Temperatur. Im Falle der Natriumverbindungen führte die Entwässerung allerdings zum Zerfall in die binären Komponenten. Umsetzungen durch Schmelzreaktion wurden durch die Temperaturempfindlichkeit des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ausgeschlossen. Die röntgenographische Charakterisierung der an der Luft instabilen Hydrate $\text{AHg}(\text{CN})_2\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) gelang durch eine modifizierte Guiniertechnik (siehe Abschn. 5.2.).

Versuche zur Darstellung von Cyanodihalogenomercuraten waren nur für $\text{KHgX}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erfolgreich.

Hinweise auf das Auftreten von Cyanohalogenomercuraten mit einer von der allgemeinen Formel $\text{AHg}(\text{X}, \text{CN})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 0 - 2$) abweichenden Stöchiometrie konnten in keinem Falle gefunden werden.

3.1. Untersuchungen am $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

3.1.1. Röntgenographische Charakterisierung

Gitterkonstanten aus	$a = 398,3 \quad (3) \quad \text{pm}$
24 standardisierten	$b = 1643,9 \quad (11) \quad \text{pm}$
Pulverreflexen	$c = 928,5 \quad (7) \quad \text{pm}$
Raumgruppe	$\text{Cmcm} - D_{2h}^{17} \text{ (Nr. 63 d.Int.Tab.) (77)}$
Formeleinheiten	4
Molvolumen	$152,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Summe der Molvolumina	$165,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Volumendifferenz	-8,2%
Formelgewicht	327,18

3.1.2. Parameterbestimmung

Die Verbindung kristallisiert isotyp zum $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ (10) in der Raumgruppe Cmcm. Da Einkristalle nicht erhalten werden konnten, wurde versucht eine Parameterbestimmung über Pulveraufnahmen durchzuführen. Für die Festlegung der 25 freien Parameter in dieser Struktur reichte die Anzahl der vorhandenen Reflexe nicht aus. Auch die Berechnung für den isotropen Fall würde noch ein zu ungünstiges Reflex/Parameter-verhältnis ergeben. Es wurden deshalb folgende plausible Annahmen gemacht:

- a) Die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppe ist linear gebaut. Die Lagesymmetrie des Quecksilbers ist $2/m$, so daß der C-Hg-C-Winkel mit 180° festliegt.
- b) Die Hg-C- und C-N-Abstände wurden aus anderen Strukturbestimmungen übernommen.

Zum Vergleich sind die entsprechenden Abstände und Winkel aus verwandten Strukturen in Tab. 3.1.1. aufgeführt.

Tab. 3.1.1.: Abstände und Winkel im $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}$ -Oktaeder
(X = Halogen bzw. Pseudohalogen in der Äquatorebene des Oktaeders) (Angaben in pm)

		Hg-C-N	C-Hg-X	Hg-C	$\angle$ C-N
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	(78)	177°	- - -	201,5	113,7
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$	(10)	171°	95°	207,9	104,6
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$179-180^\circ$	93°	205-207,6	113,6-113,8
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$		178°	93°	200,5	119,5
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	(12)	179°	101°	201	116
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{OCN}$	(12)	177°	91°	205,4	111,3
Für die Rechnung zugrundegelegt		180°	90°	206	113,7

Unter Berücksichtigung obiger Annahmen lassen sich alle freien Parameter der C-, N- und Cl-Atome durch einen Kippungswinkel α ausdrücken. Als Winkel wird dabei die Abweichung der Orientierung der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppe von der $[010]$ -Richtung verstanden. Die Lagen von Kohlenstoff, Stickstoff und

Chlor in Bruchteilen der Gitterkonstanten errechnen sich nach folgenden Gleichungen:

für C und N : $8c \ (0, y, z)$

$$y = \frac{d \cos \alpha}{b}$$

$$z = \frac{d \sin \alpha}{c}$$

d für Kohlenstoff : $d_{\text{Hg-C}}$

d für Stickstoff : $d_{\text{Hg-C}} + d_{\text{C-N}}$

für Cl : $4c \ (0, y, 1/4)$

$$y = 0,5 - \frac{c}{4b} \tan \alpha$$

Die y-Koordinate des Kaliums (y-K) wurde als zweiter freier Parameter in die Parameterbestimmung einbezogen. Der Winkel wurde zwischen 10° und 16° in einer Schrittweite von 2° , und y-K zwischen 0,775 und 0,810 in Schritten von 0,01 variiert. Für verschiedene Kombinationen der beiden Parameter wurden mit dem Programm Lazy Pulverix (79) die Guinieraufnahmen berechnet und mit der des $\text{KHg(CN)}_2\text{Cl}$ verglichen. Dabei konnte für 13 von 26 Reflexen im Bereich bis $\theta = 25^\circ$ empirisch die Abhängigkeit der Intensität von der Wahl der freien Parameter festgestellt werden. Die restlichen verhielten sich gegenüber einer Änderung der Parameter praktisch invariant. Die beste Übereinstimmung ergab sich bei einem Wert von 12° für α und 0,785 für y-K. Anschließend wurde bei festgehaltenem α und y-K die y-Koordinate des Chlors zwischen 0,455 und 0,470 mit einer Schrittweite von 0,005 variiert. Danach war im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unstimmigkeit mehr

zwischen der gemessenen und der berechneten Guinieraufnahme festzustellen.

Tab. 3.1.2.: Ortsparameter von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

Atom	Wyckoff Notierung	x	y	z
Hg	4a - 2/m	0	0	0
Cl	4c - mm	0	0,465	0,25
K	4c - mm	0	0,785	0,25
C	8f - m	0	0,123	0,046
N	8f - m	0	0,190	0,072

3.1.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Bei den Berechnungen für die Parameterbestimmung am $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ zeigt sich, daß der Wert für den Winkel α nur in einem sehr engen Bereich variiert werden kann, wenn N-N-Kontakte zwischen den terminalen Stickstoffatomen der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit vermieden werden sollen. Legt man die Summe der van der Waalschen Radien für die Stickstoffatome (150 pm) (80) als minimalen Abstand fest, so kann der Winkel nur zwischen 10,3 und 14,9° liegen. Die genaue Ableitung dieser Grenzwerte kann

Kap. 3.7, entnommen werden. Die Parameterbestimmung lieferte einen Wert von 12° . Trotzdem ist auch hier der N-N-Abstand innerhalb der Schicht mit 310,8 pm noch relativ gering. In der analogen Iodoverbindung liegt er bei 346,7 pm, da das Iodatom zu einem aufgeweiteten Hg-Hg-Abstand führt. Entsprechend wird im Vergleich zur Chloroverbindung eine Vergrößerung des Kippungswinkels auf $15,5^\circ$ beobachtet. Die Folge ist eine Änderung des Koordinationspolyeders für das Kalium.

Hier stellte sich die Frage nach einer Gewichtung des Beitrags unterschiedlicher Liganden (C, N, Cl bzw. I) zur Koordination eines Zentralatoms. Dafür bot sich der Weg einer ECON-Berechnung (81) für beide Koordinationspolyeder an, da hier einerseits der Abstand und andererseits die Radien der beteiligten Atome berücksichtigt werden.

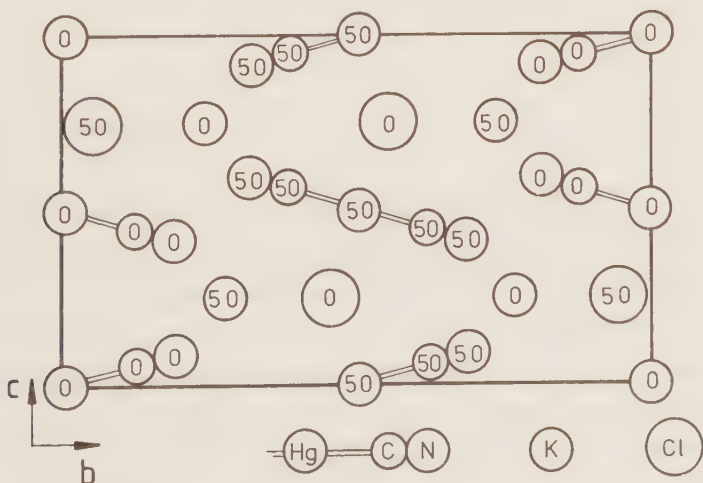


Abb. 3.1.1.: Projektion der Elementarzelle von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ längs $[100]$

In Tabelle 3.3.1. sind die entsprechenden K-N, K-C, K-X-Abstände und ihr Beitrag zur ECON einander gegenübergestellt.

Als Koordinationspolyeder für das Kalium im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ ergibt sich ein aus Stickstoffatomen gebildetes trigonales Prisma.

Tab. 3.1.3.: Umgebung und ECON des Kaliums im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ und $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$. Beiträge zum ECON in Klammern. (Abstände in pm)

Radien: (80,82) K = 152; Cl = 181; I = 216

C = 1,5; N = 1,5

	K-N 4-fach	K-N 2-fach	K-C 2-fach	K-X 2-fach	ECON	MEIR
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$	302,3 (1,0)	301,8 (1,1)	314,0 (0,8)	349,9 (0,7)	9,4	153,4
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$	300,2	335,7	338,1	370,5	8,6	155,2
(10)	(1,2)	(0,5)	(0,5)	(1,1)		

In der Iodverbindung wird das ebenfalls trigonal prismatische Koordinationspolyeder bevorzugt bestimmt durch die vier Stickstoffatome der einen Schicht und die Iodatome der darauffolgenden. Die Ursache für die Änderung der Koordination liegt im Einbau des großen Iodatoms begründet. Dadurch wird, wie vorher ausgeführt, eine stärkere Wellung der $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}$ -Schicht ermöglicht, die ein stärkeres Heraustreten des Iodatoms

aus dem Schichtpaket erlaubt, ohne daß es zu kritischen N-N-Kontakten kommt. In beiden Verbindungen liegt der X-Hg-N-Winkel bei 87° .

3.2. Untersuchungen am $\text{RbHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.2.1. Röntgenographische Charakterisierung

Habitus	farblose, lange Kristallnadeln; Wachstum $[100]$
Gitterkonstanten aus 47 standardisierten Pulverreflexen	$a = 441,6 \text{ (2) pm}$ $b = 1903,5 \text{ (6) pm}$ $c = 883,8 \text{ (4) pm}$
Raumgruppe	$\text{Cmcm} - D_{2h}^{17}$ (Nr. 63 d.Int.Tab.) (77)
Formeleinheiten	4
d_{pyk}	$3,39 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{rö}}$	$3,50 \text{ g/cm}^3$
Massenschwächungskoeff. für $\text{AgK}\alpha$	$166,09 \text{ cm}^{-1}$
Molvolumen	$185,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Summe der Molvolumina	$192,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Volumendifferenz	$-3,6\%$
Formelgewicht	391,56

3.2.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung

In der ganzen Reflexkugel wurden an einem quaderförmigen Kristall mit den Abmessungen $107 \times 96 \times 82 \mu\text{m}$ ($\mu \cdot R = 1,1-1,4$) im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ insgesamt 1665 Reflexe vermessen. Die Messung erfolgte mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung mit einer Scangeschwindigkeit von $0,15^\circ \text{ sec}^{-1}$ und einer Scanbreite von $(1,0+0,2 \tan \theta)^\circ$. Nach der Mittelung stand ein Satz von 391 unabhängigen Reflexen zur Verfügung.

Durch Patterson- und Fouriersynthesen konnten die Lagen aller Atome gefunden werden. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter ergab sich ein R-Wert von 7,2%. Nach der Rechnung mit einer Wichtungsfunktion und Anbringen einer Extinktionskorrektur ($\chi = 0,001$) wurde ein gewichteter R-Wert von 3,9% erhalten. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

Tab. 3.2.1.: Orts- und Temperaturparameter von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Atom	Wyckoff Notierung	x	y	z
		u_{11}	u_{22} u_{23}	u_{33}
Hg	4a -	0	0	0
	2/m	0,0448 (4)	0,0357 (8) 0,0004 (4)	0,0503 (4)
Rb	4c -	0	0,7251 (1)	0,25
	mm	0,0346 (9)	0,0813 (19) 0	0,0785 (13)
Cl	4c -	0	0,1045 (10)	0,25
	mm	0,0365 (19)	0,0703 (37) 0	0,0423 (19)
O	4c -	0	0,3263 (9)	0,25
	mm	0,0652 (45)	0,0433 (48) 0	0,0858 (46)
C	8f -	0	0,1045 (10)	0,0244 (12)
	m	0,0468 (40)	0,0330 (48) 0,0060 (40)	0,0391 (42)
N	8f -	0	0,1667 (9)	0,0356 (12)
	m	0,0701 (43)	0,0491 (48) 0,0010 (41)	0,0541 (43)

3.2.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Quecksilberumgebung im $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zeigt eine 4+2 Koordination. Eine annähernd lineare $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit und vier Chloratome in äquatorialen Positionen bilden einen gestauchten Oktaeder. Die Bindungsabstände in der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit weichen

nur geringfügig von den Abständen im binären $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (78)

ab. Während die Hg-Cl -Abstände erheblich über denen im HgCl_2 (83) (226 pm) liegen, sind sie mit 313 pm noch deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waalschen Radien (331 pm) (16). Die Oktaeder sind untereinander über vier Kanten zu Schichten der allgemeinen Formel $\infty^2 [\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4}]$ verknüpft. Diese Anordnung zeigt die Verwandtschaft zur Struktur des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ (9) mit $\infty^2 [\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/4}]$ -Schichten. Während in dem Chlorokomplex aber ebene Schichten vorliegen, sind die Hg -Oktaeder im $\text{RbHg}(\text{CN})_2$ $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ paarweise zueinander gekippt, so daß gewellte Schichten parallel zur (010)-Ebene entstehen. Ein weiterer Unterschied zur Struktur des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ besteht in der Anordnung der Schichten untereinander. In der Ammoniumverbindung stehen sich die Spitzen der Oktaeder in einem relativ geringen Abstand (326 pm) gegenüber. Beim $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sind aufeinanderfolgende Schichten um eine halbe Translationsperiode längs $[001]$ verschoben, so daß die N-N-Kontakte zwischen den Schichten verringert werden. Eine Konsequenz dieser Verschiebung besteht in der Änderung der Koordinationsverhältnisse am Kation, das die Schichten untereinander verknüpft. Die würfelförmige Koordination am $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ geht durch die Translation in eine trigonal prismatische über, wobei aus jedem Würfel zwei trigonale Prismen entstehen.

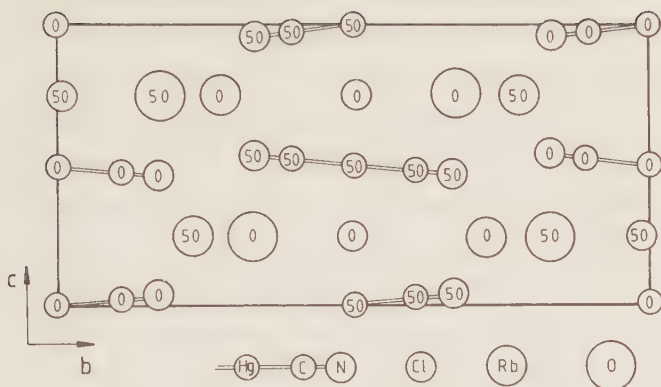


Abb. 3.2.1.: Projektion der Elementarzelle von
 $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ längs $[100]$

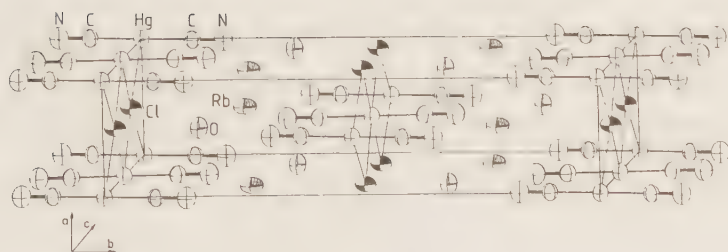


Abb. 3.2.2: Ortep-Zeichnung der Elementarzelle von
 $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Diese Anordnung entspricht im wesentlichen dem strukturellen Aufbau wie er auch im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ (10) gefunden wird. Die Faltung der Schichten im $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ist im Vergleich zu den wasserfreien Verbindungen stark verringert (vgl. Tab. 3.7.1.). In der Besetzung der trigonalen Prismen zeigt sich der prinzipielle Unterschied im Aufbau der wasserfreien Dicyanohalogenomercurate und dem $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Durch die starke Wellung der Quecksilberschicht in den wasserfreien Verbindungen wird das Halogenidanion in Richtung auf die zur a-c-Ebene parallele Seite jedes zweiten Prismas verschoben. Diese Prismen bleiben leer; die restlichen werden mit dem Alkaliion besetzt. Im $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sind alle Prismen abwechselnd mit Wasser und Rubidiumionen besetzt. Die Atome liegen dabei in den Zentren der unverzerrten Prismen (Abb. 3.2.3.), was besonders für die Betrachtung der Koordinationsverhältnisse des kleineren Kaliumions im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Kap. 3.3.3.) von Bedeutung ist.

Durch die unterschiedliche Auffüllung der trigonalen Prismen in den wasserfreien Verbindungen und den Hydraten ändert sich auch die Umgebung des Alkaliions. An die Stelle der Halogenidion tritt die Koordination durch das Wasser.

Tab. 3.3.3.: Abstände und Winkel in $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
(Angaben in pm)

Abstände und Winkel im $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_4$ -Oktaeder

Hg-C	(2x)	200,1 (21)
C-N	(2x)	118,9 (26)
Hg-Cl	(4x)	312,5 (39)
C-Hg-C		180°
Hg-C-N		177,0° (10)
C-Hg-Cl		87,1° (34)
Cl-Hg-Cl		89,9° (72)

Umgebung des Rubidiums

Rb-O	(2x)	295,1 (14)
Rb-N	(4x)	311,4 (26)
Rb-N	(2x)	325,4 (33)

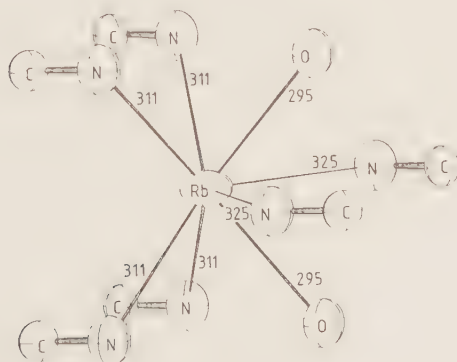


Abb. 3.2.3.: Koordination des Alkaliatoms in
 $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Angaben in pm)

Die Wechselwirkung zwischen dem Alkali- und dem Halogenidion ist gering (Rb-Cl 437 pm). Dieser Aufbau ist vergleichbar mit den Verhältnissen im $\text{KHg(CN)}_2\text{OCN}$ (12). An die Stelle der Stickstoff- und Sauerstoffatome der OCN-Gruppierung tritt das Sauerstoffatom des Wassers in der Koordination zum Alkaliatom, und das Chloridion beim Aufbau der Quecksilberschicht. Der O-N-Abstand in der Cyanatogruppe ist mit 248 pm noch deutlich geringer als der O-Cl-Abstand im $\text{RbHg(CN)}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Entsprechend wird auch für das (zum $\text{KHg(CN)}_2\text{OCN}$ isotype) $\text{RbHg(CN)}_2\text{OCN}$ (12) eine Gitterkonstante b gefunden, die kleiner als in der Chloroverbindung ist, aber deutlich größer als in den wasserfreien Verbindungen. In der Wellung der Schichten macht sich der Einbau der langgestreckten Cyanatogruppe in der auch hier geringeren Faltung der Schicht bemerkbar.

Die Verknüpfung der trigonalen Kaliumprismen untereinander erfolgt über die beiden Dreiecksflächen zu isolierten trigonalen Säulen längs $[100]$, wobei jede zweite Säule um eine halbe Translationsperiode verschoben ist.

3.3. Untersuchungen am $\text{KHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.3.1. Röntgenographische Charakterisierung

Habitus	klare, langgestreckte Kristallplättchen
Gitterkonstanten aus 33 standardisierten Pulverreflexen	$a = 897,1 \text{ (3) pm}$ $b = 422,1 \text{ (2) pm}$ $c = 1885,5 \text{ (7) pm}$
Raumgruppe	$\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62 d.Int.Tab.) (77)
Formeleinheiten	4
d_{pyk}	$3,15 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{rö}}$	$3,21 \text{ g/cm}^3$
Massenschwächungskoeff. für $\text{MoK}\alpha$	$218,77 \text{ cm}^{-1}$
Molvolumen	$178,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Summe der Molvolumina	$183,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Volumendifferenz	-2,8%
Formelgewicht	345,20

3.3.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung

Zur Messung am Diffraktometer kam ein annähernd würfelförmig geschnittener Kristall mit den Seitenlängen $152 \times 131 \times 103 \text{ }\mu\text{m}$ ($\mu \cdot R = 1,2 - 1,6$). Gemessen wurde mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im Bereich $3^\circ \leq \vartheta \leq 24^\circ$. Die Scanbreite betrug $(0,6 + 0,2 \tan \vartheta)^\circ$, die Scangeschwindigkeit $0,15^\circ \text{ sec}^{-1}$.

In der ganzen Reflexionskugel wurden 2774 Reflexe gemessen, die nach der Mittelung einen Satz von 586 unabhängigen Daten ergaben.

Der E-Test (84) sprach eindeutig für die zentrische Raumgruppe. Die Pattersonsynthese konnte durch zwei Modelle erklärt werden, die beide mit den Lagen für die Quecksilber- und Chloratome bis zu einem R-Wert von 17% bzw. 18% verfeinert werden konnten. Erst bei der Lokalisierung der K-Atome konnte eines der beiden Modelle aufgrund der zu kleinen K-K-Abstände ausgeschlossen werden. Die anisotrope Verfeinerung der Hg-, Cl- und K-Atome erbrachte einen R-Wert von 11%. In einer Differenzen-Fourieranalyse konnten C, N und O lokalisiert werden. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter auch für diese Atome, Rechnung mit einer Wichtungsfunktion und einer Extinktionskorrektur ($\mu = 0,001$), ergab sich ein gewichteter R-Wert von 5,2%. Die Lage der Wasserstoffatome wurde nicht ermittelt.

Tab. 3.3.1.: Orts- und Temperaturparameter von
 $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Atom	Wyckoff Notierung	x u_{11} u_{13}	y u_{22}	z u_{33}
Hg	4c -	0,51815 (8)	0,25	0,24861 (4)
	m	0,0356 (5)	0,0429 (5)	0,0227 (5)
		0,0018 (4)		
Cl	4c -	0,2646 (5)	0,75	0,2389 (4)
	m	0,0311 (22)	0,0341 (25)	0,0426 (27)
		-0,0016 (19)		
K	4c -	0,2792 (6)	0,75	0,4790 (3)
	m	0,0603 (27)	0,0434 (26)	0,0562 (27)
		-0,0108 (23)		
C 1	4c -	0,5497 (18)	0,25	0,1409 (11)
	m	0,0172 (41)	0,0591 (44)	0,0288 (41)
		0,0061 (41)		
N 1	4c -	0,5644 (20)	0,25	0,0811 (9)
	m	0,0450 (42)	0,0880 (45)	0,0309 (41)
		0,0110 (41)		
C 2	4c -	0,4856 (17)	0,25	0,3572 (12)
	m	0,0137 (41)	0,0810 (45)	0,0285 (42)
		-0,0053 (40)		
N 2	4c -	0,4674 (17)	0,25	0,4169 (10)
	m	0,0307 (42)	0,0976 (45)	0,0296 (41)
		-0,0017 (40)		
O	4c -	0,2263 (15)	0,25	0,5705 (8)
	m	0,0537 (41)	0,0447 (42)	0,0360 (40)

3.3.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Wie in der analogen Rubidiumverbindung kommt es auch in der Struktur des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zur Ausbildung von $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ -Oktaedern mit einer annähernd linearen, kovalenten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit. Die $\text{Hg}-\text{Cl}$ -Abstände liegen mit 307 - 311 pm in der Größenordnung der Summe der Ionenradien für Hg^{2+} (116 pm) (16) und Cl^- (181 pm) (85), so daß es sich bei dieser Verbindung um ein Doppelsalz handelt, mit Cl^- , K^+ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppen und eingelagertem Wasser als Baugruppen. Die Betrachtung der Volumeninkremente legte einen solchen Aufbau bereits nahe (11).

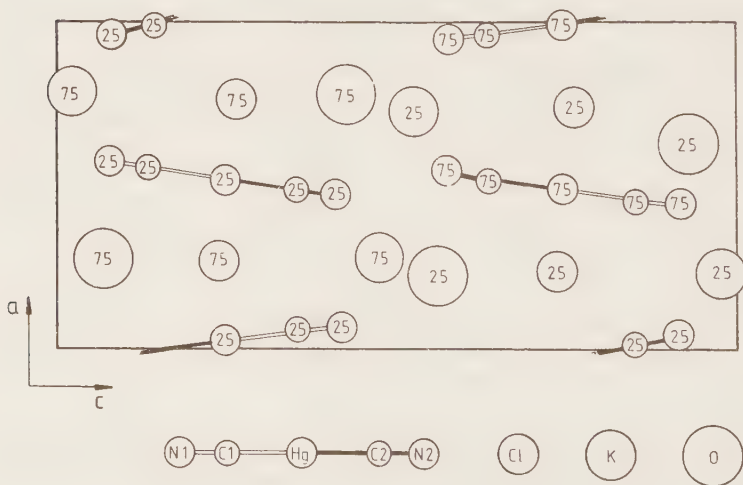


Abb. 3.3.1.: Projektion der Elementarzelle von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ längs $[010]$

Die Oktaeder sind über die vier durch Chloratome gebildeten Kanten zu gewellten Schichten der Zusammensetzung $\infty [\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4}]$ verknüpft. Aufeinander folgende Schichten sind um eine halbe Translationsperiode längs $[010]$ verschoben. Die Faltung der Schichten hat sich im Vergleich zum $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 177° auf 172° erhöht. Die beiden an ein Quecksilberatom gebundenen CN-Gruppen sind nicht mehr kristallographisch äquivalent; die Lagesymmetrie von Hg ist m. Jedoch liegt der C-Hg-C-Winkel im Rahmen der Fehlergrenzen bei 180° .

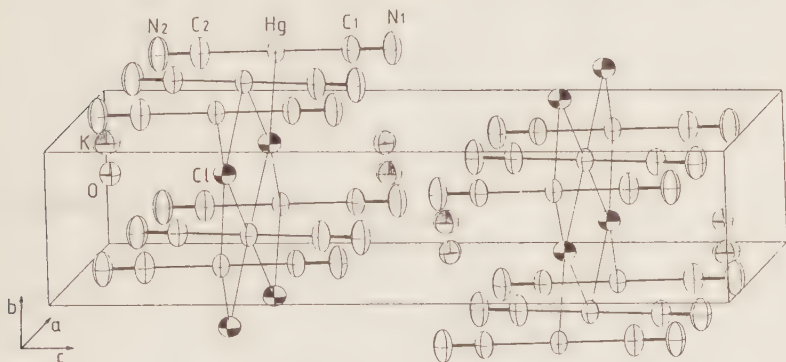


Abb. 3.3.2.: Ortepzeichnung der Elementarzelle
von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ein wesentlicher Unterschied zur Rubidiumverbindung besteht in der Änderung des Koordinationsverhaltens des Alkaliions. Sowohl das Wasser als auch das Kalium sind aus der Mitte der trigonalen Prismen (vgl. Kap. 3.2.3.) in entgegengesetzter Richtung herausgerückt. Der Grund für die Verzerrung ist im

Platzbedarf der beiden Baueinheiten zu sehen. Der Einbau des kleineren Kaliumions ($r = 152 \text{ pm}$) (85) führt im Vergleich zur Rubidiumverbindung zu einer Verringerung des Raumangebots zwischen den Quecksilberschichten, was seinen Ausdruck in der Abnahme aller drei Gitterkonstanten findet. Dadurch verkleinert sich auch das dem Wasser zur Verfügung stehende trigonale Prisma, und es kommt zu der beobachteten gegenseitigen Verschiebung.

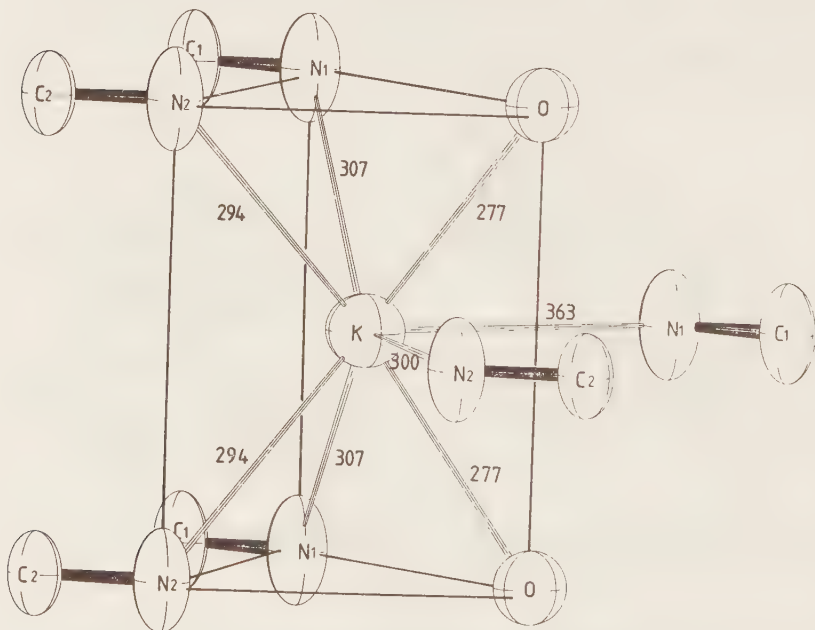


Abb. 3.3.3.: Umgebung für das Kalium im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tab. 3.3.2.: Abstände und Winkel in $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
(Angaben in pm)

Abstände im $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_4$ -Oktaeder

Hg-C1	205,0	(20)	Hg-C2	206,8	(22)
C1-N1	113,6	(27)	C2-N2	113,8	(28)
Hg-C1	(2x)	310,8	(4)		
Hg-C1	(2x)	306,5	(4)		
∠ Hg-C1-N1	178,4°	(16)	∠ Hg-C2-N2	179,9°	(3)
∠ C1-Hg-C1 (2x)	87,5°	(35)	∠ C2-Hg-C1 (2x)	87,4°	(32)
∠ C1-Hg-C1 (2x)	93,7°	(9)			
∠ C1-Hg-C1 (2x)	85,5°	(9)			
	∠ C1-Hg-C2		∠	179,8°	(2)

Umgebung des Kaliums

K-O	(2x)	276,7	(11)
K-N1		300,3	(17)
K-N1	(2x)	307,3	(13)
K-N2	(2x)	294,5	(12)
K-N2		363,4	(18)

Die Folge ist eine Verkürzung zweier K-N-Abstände auf 294 pm und die Aufweitung des Abstands zu einem das Koordinationsprisma zentrierenden Stickstoffatom auf 363 pm (vgl. Abb. 3.3.3.), so daß in diesem Fall kaum mehr von einem Beitrag zur Koordination gesprochen werden kann. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang auch die auffällige Asymmetrie der

Schwingungsellipsoide von Kohlenstoff und Sauerstoff in Richtung der b-Achse. Der Grund kann darin gesehen werden, daß diese Achse im Vergleich zur a- und c-Achse mit 422 pm sehr kurz ist, so daß nur Reflexe niedriger Ordnung gemessen wurden ($k_{\text{max.}} = 4$). Da alle anderen Atome Temperaturparameter in der gleichen Größenordnung aufweisen, spricht die Asymmetrie der Schwingungsellipsoide nur bei den C- und N-Atomen dafür, daß hier noch ein weiterer Faktor maßgebend ist. Die Abweichung scheint auf eine bevorzugte Schwingung der CN-Gruppe parallel zur b-Achse hinzuweisen. Die Schwingung in Richtung der a-Achse führt zu einer weiteren Verringerung der kurzen K-N-Abstände zu zwei Kaliumatomen und sollte deshalb behindert sein. Eine Schwingung parallel zur b-Achse ermöglicht hingegen die Aufweitung eines K-N-Abstandes.

Für das Kalium ergibt sich als Koordinationspolyeder ein verzerktes $[K(NC)_4(OH_2)_2]$ -Prisma, dessen eine Rechteckseite durch das terminale Stickstoffatom einer CN-Gruppe zentriert wird. Während das Rubidium im $RbHg(CN)_2Cl \cdot H_2O$ eine 2+4+2-Koordination besitzt, ergibt sich für das kleinere Kalium eine Koordination von 2+2+2+1.

3.4. Untersuchungen am $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.4.1. Röntgenographische Charakterisierung

Habitus	bei langsamem Wachstum: durchsichtige, abgeflachte Kristallnadeln; Wachstum $[010]$
Gitterkonstanten aus 26 standardisierten Pulverreflexen	a = 1177,9 (6) pm b = 606,0 (4) pm c = 1838,0 (9) pm
Raumgruppe	Pbca - D_{2h}^{15} (Nr. 61 d.Int.Tab.) (77)
Formeleinheiten	8
d_{pyk}	3,32 g/cm ³
$d_{\text{rö}}$	3,33 g/cm ³
Massenschwächungskoeff. für $\text{AgK}\alpha$	125,59 cm ⁻¹
Molvolumen	163,9 10 ⁶ pm ³ /Formeleinh.
Summe der Molvolumina	166,1 10 ⁶ pm ³ /Formeleinh.
Volumendifferenz	-1,3%
Formelgewicht	329,08

3.4.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung

An einem würfelförmigen Kristall mit den Kantenlängen 141 x 130 x 119 μm ($\mu \cdot R = 1,8 - 2,1$) wurden im Bereich $3^\circ \leq \vartheta \leq 22^\circ$ 7459 Reflexe gemessen. Es wurde $\text{AgK}\alpha$ Strahlung verwendet. Der Scanbereich betrug $(1,0 + 0,2 \tan^2 \vartheta)^\circ$, die Scangeschwindigkeit $0,15^\circ \text{sec}^{-1}$. Nach der Mittelung in der

Laue-Gruppe stand ein Satz von 1164 unabhängigen Daten zur Verfügung.

Die Pattersonsynthese konnte durch acht Schweratommodelle erklärt werden, von denen je zwei durch das Symmetriezentrum identisch waren. Die vier Modelle wurden mit den Lagen der Quecksilberatome verfeinert. Nach vier Least-Squares-Cyclen konvergierte nur ein Modell bei einem R-Wert von 20%.

Durch Fourier-Methoden wurden die Lagen der Natrium- und Chloratome gefunden. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter konnten in einer anschließend berechneten Differenzenfourieranalyse C, N und O lokalisiert werden. Die Einführung anisotroper Temperaturparameter für alle Atome ergab einen R-Wert von 6,7%. Die Rechnung mit einer Wichtungsfunktion und das Anbringen einer Extinktionskorrektur ($\mu = 0,0005$) führte zu einem gewichteten R-Wert von 4,3%. Die Lagen der Wasserstoffatome ließen sich nicht bestimmen.

Tab. 3.4.1.: Orts- und Temperaturparameter von
NaHg(CN)₂·H₂O

Atom	Wyckoff Notierung	x		y		z	
		u ₁₁		u ₂₂		u ₃₃	
		u ₁₂		u ₁₃		u ₂₃	
Hg	8c -	0,11328	(3)	0,16447	(8)	0,24045	(2)
	1	0,0227	(2)	0,0374	(3)	0,0237	(3)
		-0,0005	(2)	-0,0035	(1)	-0,0014	(2)
Cl	8c -	0,3562	(2)	0,1629	(4)	0,2148	(2)
	1	0,0159	(10)	0,0291	(12)	0,0389	(14)
		-0,0012	(9)	-0,0003	(10)	0,0001	(11)
Na	8c -	0,3394	(4)	0,0349	(7)	0,4847	(2)
	1	0,0326	(17)	0,0366	(20)	0,0374	(20)
		0,0007	(17)	0,0006	(16)	-0,0025	(17)
O	8c -	0,3275	(7)	0,3797	(11)	0,5454	(4)
	1	0,0383	(27)	0,0313	(27)	0,0370	(27)
		-0,0019	(25)	-0,0029	(25)	-0,0011	(24)
C 1	8c -	0,0582	(7)	0,1596	(14)	0,1356	(5)
	1	0,0208	(28)	0,0155	(27)	0,0305	(29)
		-0,0017	(26)	-0,0018	(26)	-0,0027	(27)
N 1	8c -	0,0262	(8)	0,1522	(15)	0,0770	(5)
	1	0,0364	(28)	0,0403	(30)	0,0374	(29)
		-0,0002	(28)	-0,0018	(28)	-0,0035	(28)
C 2	8c -	0,1495	(8)	0,1734	(15)	0,3505	(6)
	1	0,0201	(27)	0,0239	(29)	0,0345	(30)
		0,0046	(27)	-0,0096	(27)	-0,0010	(27)
N 2	8c -	0,1699	(8)	0,1837	(14)	0,4093	(5)
	1	0,0456	(29)	0,0409	(30)	0,0328	(29)
		0,0007	(29)	-0,0115	(28)	-0,0069	(28)

3.4.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Aufgrund der Elektronegativitäten der beteiligten Anionen war auch in dieser Struktur mit dem Auftreten kovalent gebundener $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten zu rechnen. Die Schwingungsspektren und die nachfolgende Röntgenstrukturanalyse bestätigen diese Erwartung. Durch vier Chloratome im Abstand von 288 pm bis 311 pm wird die annähernd lineare $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppe zu einem extrem gestauchten Oktaeder ergänzt. Die Oktaeder sind über vier gemeinsame Kanten zu den vom $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ und den Strukturen der anderen Dicyano(pseudo)halogenomercuraten bekannten $2\left[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}_{4/4}\right]$ -Oktaederschichten verknüpft. Wie in diesen Strukturen sind auch hier die Cl-Anionen nicht an der Koordination des Gegenkations beteiligt. Auch die Folge der Oktaederschichten entspricht dem Aufbau von $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ und die Metrik der Elementarzelle läßt sich aus dieser Verwandtschaftsbeziehung herleiten ($a' = 2(a+b)$; $b' = (a-b)$; $c' = 2c$). Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch darin zu sehen, daß die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hanteln gegenüber der Normalen der Oktaederschichten in Richtung auf die a-Achse geneigt sind. Unter Berücksichtigung der Hg-Cl-Abstände von ca. 300 pm können bei Annahme der würfelförmigen Umgebung des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ -Typs für die Na-NC-Abstände Werte von ca. 360 pm abgeschätzt werden. Durch die beobachtete Kippung der Hantel werden die Bindungen zu vier N-Atomen verstärkt - die beobachteten Abstände von ca. 256 pm entsprechen der Summe der Ionenradien - und außerdem wird Platz für die Einlagerung von einem Mol Kristallwasser geschaffen.

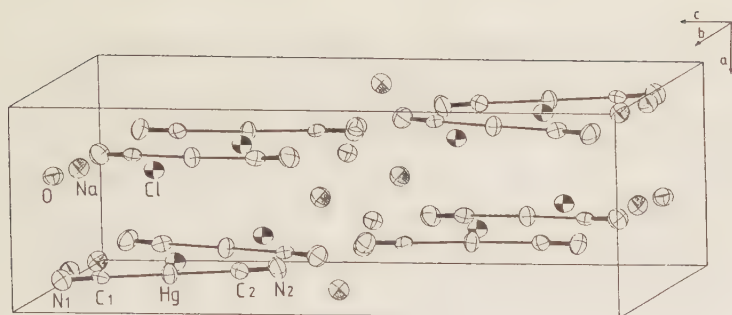


Abb. 3.4.1.: Ortepzeichnung der Elementarzelle von $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

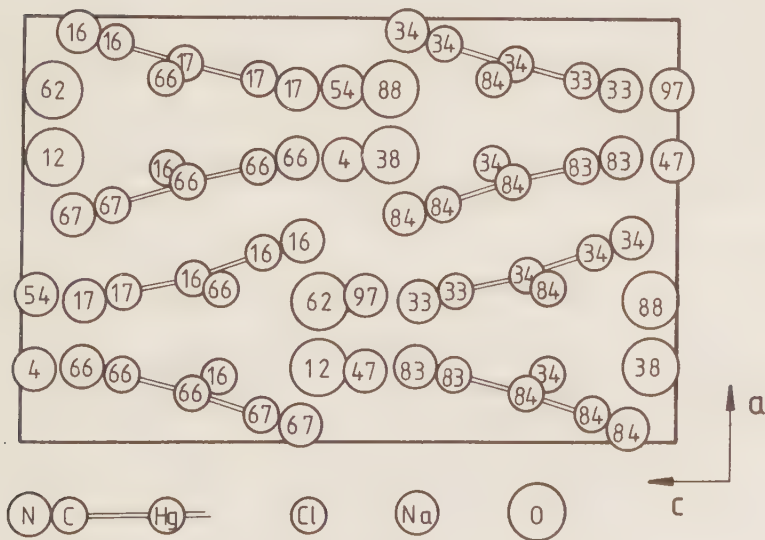


Abb. 3.4.2.: Projektion der Elementarzelle von $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ längs $[010]$

Je zwei $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Baugruppen sind dabei in der Weise zueinander geneigt, daß die in einer Schicht liegenden terminalen N-Atome zusammen mit den Sauerstoffatomen des Wassers dichtest gepackt sind. Dazu ist eine starke Verzerrung des Quecksilber-oktaeders nötig, so daß das Quecksilber nur mehr die Lagesymmetrie 1 besitzt, die niedrigste Symmetrie für das Quecksilber in allen Dicyanomercuraten.

Die dichteste Packung wird zu 2/3 aus Stickstoff und 1/3 aus Sauerstoffatomen gebildet. Die Anordnung in der N-O-Schicht entspricht dem Muster wie es auch in einigen Disulfiden der Übergangsmetalle (86), z.B. TiS_2 gefunden wird. Die nächste dichtest gepackte Schicht ist, in der von Kugelpackungen bekannten Weise, darüber angeordnet. Innerhalb der Quecksilberschicht findet der Aufbau von dichtesten Kugelpackungen keine Fortsetzung, so daß dieses Bauprinzip nicht über diese Schicht zu verfolgen ist. In Abb. 3.4.3. ist die Abfolge der einzelnen Schichten verdeutlicht.



Abb. 3.4.3.: Schematisierte Folge der Schichten im



Einkristallaufnahmen schnell gezüchteter Kristalle (vgl. 5.2.1.) zeigen eine ausgeprägte Unschärfe der Gitterkonstanten c , was durch eine Stapelfehlordnung der Schichtpakete erklärt werden kann. Die Quecksilberschichten zeigen an beiden Grenzflächen das Profil von dichtesten Kugelpackungen. An eine vorgegebene erste Schicht kann eine zweite Quecksilberschicht in zwei möglichen Anordnungen zueinander angelegt werden, wie es aus den Schichtfolgen ...ABAB... und ...ABCABC... bei hexagonal und kubisch dichtesten Kugelpackungen bekannt ist. In der geordneten Struktur des $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist jede zweite Schicht identisch, so daß man hier, um in dem gewählten Bild zu bleiben, von einer dem "hexagonalen Typ vergleichbaren" Anordnung sprechen kann. Für die fehlgeordnete Struktur können Stapelordnungen nach einer "kubischen" Folge, was die Aufweitung der Gitterkonstanten c um das 1,5-fache erfordert, bzw. noch höhere Wiederholungsperioden angenommen werden. Ein solcher Aufbau entspricht einer Beschreibung als OD-Struktur nach DORNBERGER-SCHIFF (87). Zwischen den dichtest gepackten Schichten besetzen die Natriumionen $2/3$ aller Oktaederlücken (vgl. Abb. 3.4.4.a). Die Verteilung der besetzten und unbesetzten Oktaederlücken entspricht der Anordnung wie sie auch in den Schichtstrukturen des wasserfreien Aluminium- und Chrom(III)-chlorids gefunden wird (88,89). In diesen Strukturen sind die Oktaederlücken zwischen den dichtest gepackten Schichten abwechselnd zu $2/3$ besetzt und leer. An die Stelle der leeren Zwischenschicht tritt im $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine $\infty [\text{HgC}_2\text{Cl}_{4/4}]^-$ Schicht.

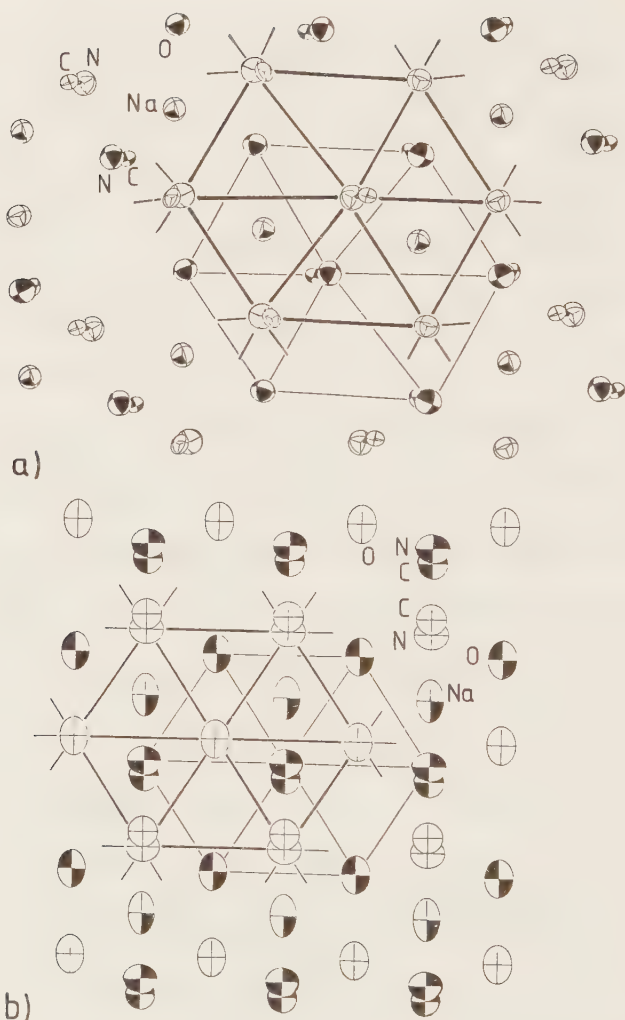


Abb. 3.4.4.: Projektion der dichtest gepackten Schichten in
a) $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12)
Atome in Harlekindarst.: unter der Zeichenebene
Weiße Atome: über der Zeichenebene
Natriumionen: in der Zeichenebene

In Abb. 3.4.5. ist die oktaedrische Umgebung des Natriums wiedergegeben. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in der Struktur des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, bei der das Kalium an vier Stickstoffatome einer Schicht und an ein Stickstoffatom der darauffolgenden koordiniert ist, rückt das Natrium aus dem Schwerpunkt der vier Stickstoffatome heraus und geht in eine dreifache N-Koordination über. Zusammen mit den beiden Sauerstoffatomen ergibt sich der beobachtete $[\text{Na}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_2]$ - Oktaeder mit cis-Konfiguration. Die Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Kanten zu $\infty^2 [\text{Na}(\text{NC})_{4/4}(\text{OH}_2)_{2/2}]$ -Schichten verknüpft.

Der Aufbau von dichtesten Kugelpackungen aus terminalen Stickstoffatomen der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit und Sauerstoffatomen wird auch beim $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12) beobachtet. Wie in Kap. 3.7. ausgeführt, sind die Quecksilberoktaeder in der Cyanatoverbindung gleichsinnig gekippt, was eine andere Struktur der dichtest gepackten Schicht ermöglicht.

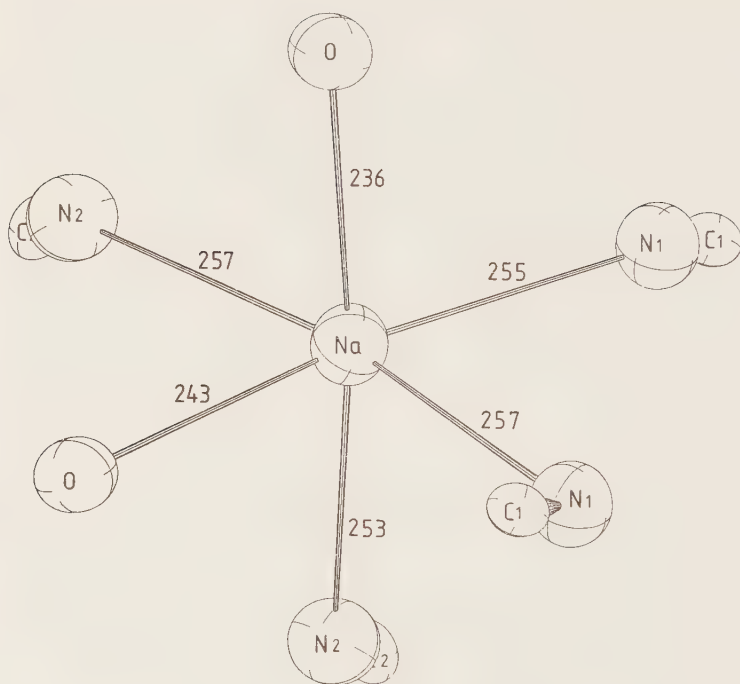


Abb. 3.4.5.: Koordination für das Natrium im
 $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tab. 3.4.2.: Abstände und Winkel in $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

(Angaben in pm)

Abstände und Winkel im $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_4$ -Oktaeder

Hg-C1	201,9	(9)	Hg-C2	205,4	(10)
C1-N1	113,3	(12)	C2-N2	110,2	(14)
Hg-Cl	287,7	(2)	Hg-Cl	308,9	(3)
Hg-Cl	307,0	(3)	Hg-Cl	311,3	(2)
✱ Hg-C1-N1	178,3°	(3)	✱ Hg-C2-N2	178,1°	(3)
✱ C1-Hg-Cl	99,3°	(3)	✱ C2-Hg-Cl	87,5°	(3)
✱ C1-Hg-Cl	84,7°	(3)	✱ C2-Hg-Cl	95,7°	(3)
✱ C1-Hg-Cl	83,0°	(3)	✱ C2-Hg-Cl	98,7°	(3)
✱ C1-Hg-Cl	86,6°	(3)	✱ C2-Hg-Cl	86,7°	(3)
✱ Cl-Hg-Cl	82,1°	(7)	✱ Cl-Hg-Cl	81,9°	(7)
		✱ C1-Hg-C2	173,3°	(3)	

Umgebung des Natriums

Na-O	236,5	(8)
Na-O	243,2	(9)
Na-N1	255,1	(10)
Na-N1	256,5	(10)
Na-N2	253,2	(10)
Na-N2	257,4	(10)

Die Schicht wird im Verhältnis 1:1 aus Stickstoff- und Sauerstoffatomen gebildet und die Natriumionen besetzen in geordneter Weise die Hälfte aller Oktaederlücken (vgl. Abb. 3.4.4.b). Die Ausbildung von dichtest gepackten N-O-Schichten tritt in der Chemie der Dicyanomercurate nur bei den Natriumverbindungen auf und scheint für diese Verbindungsklasse ein strukturbestimmender Faktor zu sein.

3.5. Untersuchungen an $\text{KHgX}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (X = Cl, Br)

3.5.1. Röntgenographische Charakterisierung

Habitus	kleine, farblose Kristalle ohne erkennbare Vorzugsrichtung
Gitterkonstanten aus 46 standardisierten Pulverreflexen	$a = 454,8 \text{ (2) pm}$ $b = 1738,1 \text{ (7) pm}$ $c = 465,1 \text{ (2) pm}$
Raumgruppe	$\text{Pmmm} - D_{2h}^1$ (Nr. 47 d.Int.Tab.) (77)
Formeleinheiten	2
d_{pyk}	$3,94 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{rö}}$	$4,00 \text{ g/cm}^3$
Massenschwächungskoeff. für $\text{AgK}\alpha$	$311,2 \text{ cm}^{-1}$
Molvolumen	$183,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Summe der Molvolumina	$190,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3/\text{Formeleinh.}$
Volumendifferenz	-3,3%
Formelgewicht	443,54

Für $\text{KHgCl}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ konnte die Isotypie zur analogen Bromoverbindung nachgewiesen werden. Aus 20 standardisierten Meßwerten wurden folgende Gitterkonstanten erhalten:

$$a = 441,5 \text{ (1) pm}$$

$$b = 1698,9 \text{ (7) pm}$$

$$c = 445,8 \text{ (2) pm}$$

3.5.2. Erstellen eines Datensatzes und Strukturbestimmung

am $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

An einem Kristall mit den Abmessungen $92 \times 84 \times 74 \text{ }\mu\text{m}$ wurden im Bereich von $3^\circ \leq \vartheta \leq 22^\circ$ 1580 Reflexe gemessen. Die Messung wurde mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung bei einer Scangeschwindigkeit von $0,15^\circ\text{sec}^{-1}$ und einer Scanbreite von $(1,2 + 0,2 \tan \vartheta)^\circ$ durchgeführt. Nach der Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe stand ein Satz von 392 unabhängigen Daten zur Verfügung.

Der E-Test sprach (84) eindeutig für das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Pattersonsynthese konnte nur durch ein Schweratommodell mit zwei symmetrisch nicht äquivalenten Quecksilberatomen erklärt werden. Auch die Lagen für die drei Bromatome wurden der Pattersonsynthese entnommen. Dieses Modell konvergierte bei der Least-Squares-Verfeinerung bei einem R-Wert von 23%. Durch Fouriermethoden wurden die Lagen der weiteren Atome gefunden. Nach der Freigabe der anisotropen Temperaturparameter für alle Atome ergab sich ein R-Wert von 8,1%. Für das Quecksilberatom Hg2 auf

der parameterfreien Lage $1f$ ($1/2; 1/2; 0$) wurden abnorm hohe Temperaturparameter u_{11} ($=0,146$) und u_{33} ($= 0,158$) erhalten, während der Wert für u_{22} ($= 0,034$) in der erwarteten Größenordnung gefunden wurde. Die Differenzenfouriersynthese zeigte in der Umgebung des Quecksilberatoms ebenfalls noch deutliche Maxima (67 und 77 pm). Es lag deshalb nahe, für dieses Quecksilberatom eine Fehlordnung in der xz-Ebene anzunehmen, was einem Herausrücken aus der Lage $1f$ entspricht.

Dazu wurde das Quecksilberatom mit dem Gewicht $1/4$ auf die Lage $4x$ ($x, 1/2, z$) gelegt. Es konnte damit zwar eine geringfügige Verbesserung bei den Temperaturparametern erreicht werden, der R-Wert stieg aber auf 9%.

Eine weitere Möglichkeit, der Fehlordnung gerecht zu werden, bestand in der Aufspaltung der einzähligen Lage in die beiden zweizähligen Lagen $2k$ und $2t$ ($x, 1/2, 0$ und $1/2, 1/2, z$). Um das Besetzungsverhältnis der beiden Lagen untereinander abschätzen zu können, wurde mit isotropen Temperaturfaktor ($u = 0,03$) der Lagebesetzungsfaktor variiert. Es ergab sich, unter Berücksichtigung der Standardabweichungen, keine signifikante Abweichung von einer Halbbesetzung beider Lagen, die dann für die weitere Berechnung auch zugrundegelegt wurde. Die Einführung isotroper und anschließend anisotroper Temperaturparameter ergab für u_{11} und u_{33} Werte in der plausiblen Größenordnung von $0,03 - 0,06$ und der R-Wert sank auf 7,4%. Die Verrückung des Hg-Atoms aus der Schwerpunktslage beträgt 38,4 (8) bzw. 40,3 (10) pm.

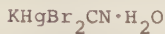
Die Verfeinerung aller Parameter mit der aufgespaltenen Lage für Hg_2 , unter Berücksichtigung von Gewichten und einer Extinktionskorrektur ($\mu = 3 \cdot 10^{-4}$), erbrachte einen gewichteten R-Wert von 5,2%. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3.5.1. aufgeführt.

Die Röntgendaten erlauben keine Aussage über die Art der Fehlordnung. So kann das Quecksilberatom die vier Punktlagen in schnellem Platzwechsel besetzen, was einer dynamischen Verteilung entspräche, oder es belegt jeweils einen der vier Plätze in einer statisch statistischen Verteilung. Eine geordnete Verteilung in statistisch orientierten Domänen kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Tab. 3.5.1.: Orts- und Temperaturparameter von
 $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit Angabe der aufgespaltenen
 Lagen (Hg 2k und Hg 2t für das Quecksilberatom Hg2)

Atom	Wyckoff Notierung	x u_{11}	y u_{22}	z u_{33}
1 Hg 1	1a - mmm	0 0,0442 (11)	0 0,0272 (8)	0 0,0366 (11)
1/2 Hg 2k	2k - mm	0,4156 (18) 0,0584 (36)	0,5 0,0374 (29)	0 0,0596 (38)
1/2 Hg 2t	2t - mm	0,5 0,0521 (34)	0,5 0,0198 (23)	0,0865 (15) 0,0422 (37)
Br 1	1g - mmm	0 0,0441 (22)	0,5 0,0393 (19)	0,5 0,0308 (23)
Br 2	1d - mmm	0,5 0,0387 (21)	0 0,0432 (19)	0,5 0,0264 (22)
Br 3	2o - mm	0,5 0,0605 (19)	0,3596 (2) 0,0332 (13)	0 0,0380 (18)
K	2n - mm	0 0,0388 (28)	0,2956 (4) 0,0455 (27)	0,5 0,0349 (30)
O	2p - mm	0,5 0,0544 (42)	0,2025 (12) 0,0582 (42)	0,5 0,0696 (43)
C	2m - mm	0 0,0047 (41)	0,1166 (16) 0,0582 (44)	0 0,0151 (43)
N	2m - mm	0 0,0518 (43)	0,1820 (14) 0,0584 (43)	0 0,379 (43)

3.5.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur von



Aufgrund der Stöchiometrie sind in den Cyanodihalogenomercuraten zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Quecksilberkoordination zu erwarten. Entweder kommt es zur Ausbildung unsymmetrischer CN-Hg-Br -Einheiten oder es liegen nebeneinander HgBr_2 - und Hg(CN)_2 -Baugruppen vor. Die Strukturbestimmung zeigte, daß die letztere Koordinationsmöglichkeit mit 2 unterschiedlichen Quecksilberatomen verifiziert ist.

Die Hg(CN)_2 -Gruppen werden durch vier Bromatome zu $[\text{Hg(CN)}_2\text{Br}_4]$ -Oktaedern ergänzt, die über vier Kanten zu ebenen ${}^2[\text{Hg(CN)}_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schichten verknüpft sind. Der Hg-Br -Abstand liegt mit 325,5 pm erheblich über dem für ein kovalent gebundenes Brom, so daß das Halogen hier ionogen gebunden vorliegt. Dieselbe Koordination ergibt sich unter Vernachlässigung der Verrückung von $\text{Hg}2$ auch für die HgBr_2 -Einheit. Die Quecksilberoktaeder sind hier zu ebenfalls planen ${}^2[\text{HgBr}_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schichten verknüpft. Dieser Aufbau zeigt eine enge Verwandtschaft zur Struktur des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$, in der ebene $[\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/4}]$ -Schichten vorliegen. Während in der Chloroverbindung nur untereinander identische Schichten auftreten, folgen im $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ abwechselnd eine ${}^2[\text{Hg(CN)}_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schicht und eine ${}^2[\text{HgBr}_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schicht, wobei jede zweite Schicht gegen die vorhergehende um eine halbe Translationsperiode längs $[100]$ verschoben ist. Ausgehend von der Metrik des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ (tetragonal $a = 420$, $b = 794$) (9), ergibt sich damit eine Verdoppelung der Gitterkonstanten senkrecht zu den Quecksilberschichten. In den Dicyanohalogenomercuraten

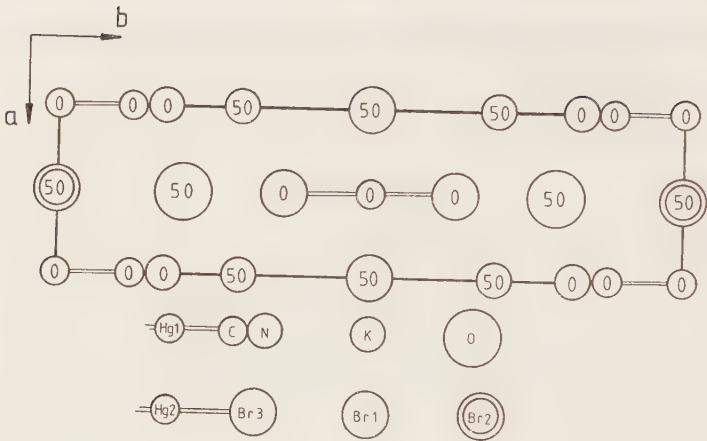


Abb. 3.5.1.: Projektion der Elementarzelle von $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ längs $[001]$

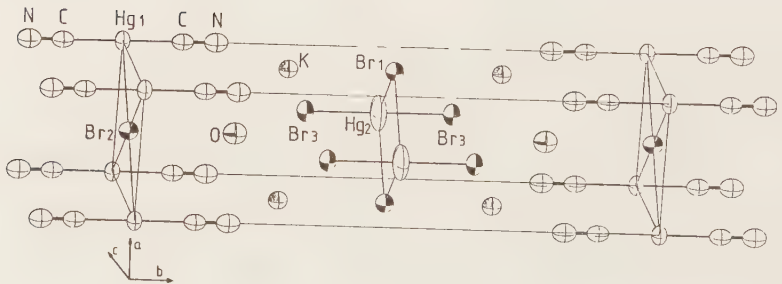


Abb. 3.5.2.: Ortepzeichnung der Elementarzelle von $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

ist zusätzlich zu der Verschiebung noch der ebene Bau der Schichten aufgehoben, was zur Verdoppelung einer weiteren Gitterkonstanten führt. Das $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ stellt damit auch vom strukturellen Aufbau das Bindeglied zwischen der hochsymmetrischen Struktur des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ und den Strukturen der Dicyanohalogenomercurate dar.

Ähnlich wie in den Strukturen des $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12) bilden die Stickstoffatome der $2_\infty[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schicht mit den Sauerstoffatomen das Motiv einer zweidimensional dichtesten Kugelpackung (vgl. Abb. 3.5.3.). In der darauffolgenden $2_\infty[\text{HgBr}_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schicht tritt dieses Bauprinzip nicht auf, so daß der Übergang zu einer dreidimensional dichtesten Packung hier nicht diskutiert werden kann.

Besondere Erwähnung verdient die beobachtete Fehlordnung von Hg_2 . Das Quecksilberatom ist aus der Mitte des Oktaeders in Richtung der äquatorialen Kanten verschoben. Dadurch geht die Linearität der Br-Hg-Br -Einheit verloren und die Hg-Br -Abstände werden von 244 pm auf 247 pm aufgeweitet. Drastischer ist die Verkürzung des Abstands zu den Bromatomen in der Äquatorebene von 325 pm auf 300 bzw. 298 pm. Diese Abstände liegen bereits deutlich unter der Summe der Ionenradien von Hg^{2+} und Br^- (311 pm). Der Abstand zu den beiden anderen Bromatomen auf der gegenüberliegenden Kante vergrößert sich auf 355 pm, so daß diese Atome nur noch geringfügig zur Koordination des Quecksilbers beitragen. Die Verschiebung des Quecksilberatoms kann damit im Sinne einer

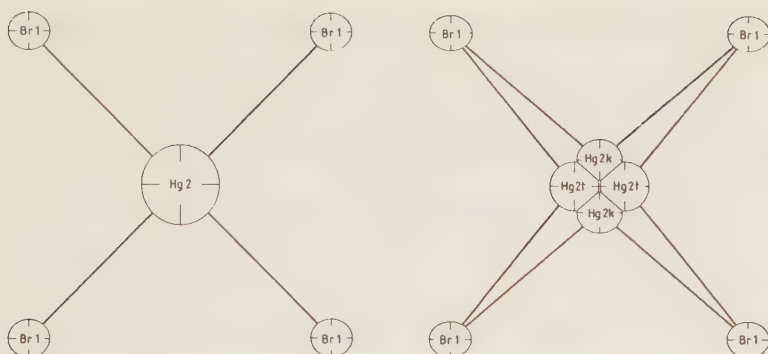


Abb. 3.5.4.: Ortepzeichnung der Äquatorebene des HgBr_2Br_4 -Oktaeders a) ohne, b) mit Berücksichtigung der Fehlordnung von Hg2

Gestützt wird diese Annahme durch die unbefriedigenden Ergebnisse, die bei der teilweisen Besetzung der vierzähligen Lage $4x$ mit dem Quecksilberatom Hg2 (vgl. 3.5.2.) erhalten wurden. Die Besetzung dieser Lage kann eine Verschiebung des Quecksilberatoms senkrecht auf alle vier Kanten der annähernd quadratischen Äquatorebene nicht beschreiben, wie sie eine tetraedrische Verzerrung nahelegt. Diesem Sachverhalt wird die Besetzung der beiden zweizähligen Lagen gerecht. In der geringfügig unterschiedlichen Verschiebung in Richtung der a - und c -Achse (38,4 und 40,3 pm) spiegelt sich die nur annähernd quadratische Form der Äquatorebene wider.

Eine ähnliche Fehlordnung wird auch bei der Struktur des Tl_4HgI_6 (90) beschrieben, in der tetraedrisch verzerrte

HgI_6 -Oktaeder gefunden werden. Während bei Iodokomplexen das Auftreten von tetraedrisch- und trigonal planaren Baueinheiten in Folge der Stabilität der HgI -Bindung und der damit verbundenen Erweiterung der Hybridisierung von sp zu sp^2 bzw. sp^3 (16,91) den Normalfall darstellen, ist das Auftreten einer solchen Verzerrung in einem Bromokomplex um so bemerkenswerter.

Die Quecksilberschichten werden durch dazwischen eingelagerte Kaliumionen miteinander verknüpft. Der Koordinationspolyeder des Alkaliions kann dabei in Analogie zu den Dicyanohalogenomercuraten als ein trigonales $\text{KHgBr}_4(\text{OH}_2)$ -Prisma mit zwei durch N-Atome zentrierte Seiten beschrieben werden. Im $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ tritt bei der Ausbildung des Prismas an die Stelle der K-N- eine K-Br-Koordination. Die langen Hg-C-N-Einheiten (≈ 300 pm) in den Dicyanoverbindungen verhindern im Zusammenspiel mit anderen Faktoren (vgl. Kap. 3.7.) die Zentrierung dieser Seite durch das davor liegende Halogenidion ($\text{A-X} \approx 400$ pm). Der wesentlich kürzere Hg-Br-Abstand von 244 pm (zum Zentrum des Quecksilberoktaeders) führt zu einer Verringerung des Abstandes zwischen dem Kalium und dem ionogen gebundenen Brom in der $\infty \left[\text{HgBr}_2\text{Br}_{4/4} \right]$ -Schicht (K-Br = 355 pm), so daß sich für das Kalium insgesamt eine neunfache Koordination ergibt (Abb. 3.5.5.).

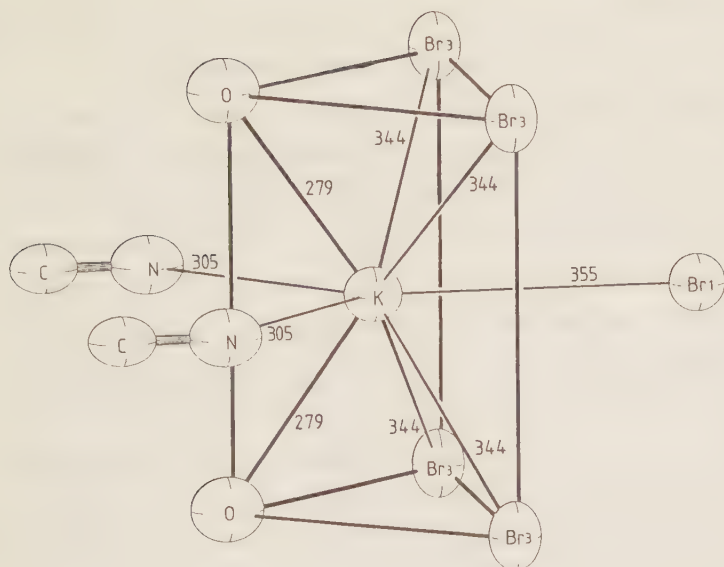


Abb. 3.5.5.: Umgebung des Kaliumatoms als "tricapped trigonal prism"

Während die Betrachtung des Koordinationspolyeders als dreifach zentriertes trigonales Prisma mehr die Verwandtschaft zu den Dicyanohalogenomercuraten hervorhebt, erscheint es aus strukturechemischer Sicht sinnvoller, die Kaliumumgebung als verzerrtes, einfach zentriertes, tetragonales Antiprisma zu betrachten (vgl. 3.5.3.), wobei die Zentrierung durch das Bromidion erfolgt. Unter dem Einfluß der anziehenden Wechselwirkung zu diesem Ion ist das Kalium aus der Mitte des Antiprismas heraus auf die zentrierte Rechteckseite

hin verschoben.

Besonders interessant ist die Diskussion einer antiprismatischen Umgebung im Hinblick auf die strukturelle Verwandtschaft zum α - NH_4HgCl_3 . Elektrostatisch ist für isolierte MX_8 -Einheiten die antiprismatische Anordnung der Liganden günstiger als eine würfelförmige. Bei einer Verknüpfung antiprismatischer Baugruppen treten jedoch im Fall gleichgroßer Anionen Probleme bei der lückenlosen Erfüllung des Raumes auf, so daß hier aus sterischen Gründen die würfelförmige Umgebung bevorzugt wird. Diese Anordnung ist in der Struktur des α - NH_4HgCl_3 verifiziert, in der die Koordination des Ammoniumions durch die gleichgroßen Chloratome erfolgt. Bei Packungen aus Anionen unterschiedlicher Größe, wie z.B. PbClF oder BiOCl (92,93), tritt dieses Problem nicht auf und die antiprismatische Koordination wird ausgebildet. In der Struktur des BiOF (86,94) liegen ebenfalls antiprismatische Baugruppen vor. Hier wird die größere, durch Sauerstoffatome gebildete Rechtecksfläche zusätzlich durch ein Fluoridion der darauffolgenden Schicht zentriert und es ergibt sich die neunfache Koordination eines "monocapped antiprism". Diesen Aufbau findet man auch in der Struktur des $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die eine Rechteckseite des tetragonalen Antiprismas wird durch die großen Bromatome der HgBr_2 -Einheit gebildet. Ein Bromidion (Br^1) zentriert diese Seite. Die dazu parallele Rechteckseite des Antiprismas setzt sich je zur Hälfte aus den Sauerstoffatomen des Wassers und den terminalen Stickstoffatomen der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit zusammen.

Tab. 3.5.2.: Abstände und Winkel in $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

(Angaben in pm)

Abstände und Winkel im $\text{Hg1}(\text{CN})_2\text{Br}_4$ -Oktaeder

Hg1-C	(2x)	202,6 (27)
C-N	(2x)	113,8 (7)
Hg1-Br2	(4x)	325,5 (7)
✕ C-Hg1-Br2	(4x)	180°
✕ Br2-Hg1-Br2	(2x)	88,6° (12)

Abstände und Winkel im $\text{Hg2}(\text{CN})_2\text{Br}_4$ -Oktaeder

Hg2k-Br3 (2x)	247,0 (4) ;	Hg2t-Br3 (2x)	247,3 (4)	2-fach
Hg2k-Br1 (2x)	299,9 (9) ;	Hg2t-Br1 (2x)	298,0 (6)	2-fach
Hg2k-Br1 (2x)	353,4 (9) ;	Hg2t-Br1 (2x)	355,4 (8)	2-fach
✕ Br3-Hg2k-Br3	162,1° (6) ;	✕ Br3-Hg2t-Br3	161,2° (6)	
✕ Br3-Hg2k-Br1 (2x)	95,6° (13) ;	✕ Br3-Hg2t-Br1 (2x)	96,0° (11)	
✕ Br1-Hg2k-Br1	101,9° (16) ;	✕ Br1-Hg2t-Br1	99,5° (13)	

Umgebung des Kaliums

K-O	(2x)	279,1 (13)
K-N	(2x)	305,3 (18)
K-Br3	(4x)	344,0 (7)

3.6. Röntgenographische Untersuchungen an weiteren
Verbindungen der Stöchiometrie $\text{AHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{X} \cdot \text{n H}_2\text{O}$
(A = Na, K, Rb, NH_4 ; X = Cl, Br, SCN; n = 0 - 2)

3.6.1. Untersuchungen an $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{X} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (X = Br, I)

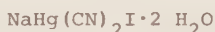
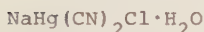
Beide Verbindungen kristallisieren als durchsichtige, im Falle der Iodoverbindung schwach gelbliche Nadeln. Einkristalluntersuchungen am $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigten immer das Vorliegen von Zwillingen aus gleich großen Individuen an. Versuche, diese Zwillinge mechanisch zu trennen, scheiterten in allen Fällen. Es dürfte hier eine Mikroverzwilligung mit polysynthetischem Bau vorliegen, wobei die Zwillingsachse parallel zur Nadelachse verläuft. Auch die ausgezeichnete Spaltbarkeit der Nadeln in der Richtung parallel zur Achse bestärkt diese Vermutung. Die Einkristallaufnahmen deuten, unter Berücksichtigung der Verzwilligung, auf eine triklin Symmetrie hin.

Die analoge Iodoverbindung neigt ebenfalls stark zur Verzwilligung. Hier gelang aber die Spaltung des Zwillings. Einkristallaufnahmen zeigten auch für diese Verbindung einen triklinen Bau an. Die Bestimmung der Gitterkonstanten am Diffraktometer bestätigten die Angaben von COLMAN et al. (53) zur Metrik dieser Verbindung. Einkristallaufnahmen zeigten jedoch eine sehr schwache Zwischenschicht auf der Drehkristallaufnahme, die vom Diffraktometer nicht gefunden wurde, so daß eine Gitterkonstante verdoppelt werden mußte.

Damit ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = 986 \text{ pm}; & \alpha = 87,5^\circ \\ b = 654 \text{ pm}; & \beta = 88,7^\circ \quad Z = 2 \\ c = 681 \text{ pm}; & \gamma = 103,4^\circ \end{array}$$

Ähnlich wie in den anderen Dicyanohalogenomercuraten, kann man auch für diese Verbindung einen Aufbau aus $2 \left[\text{Hg}(\text{CN})_2 \text{I}_{4/4} \right]$ -Schichten annehmen. Die Metrik der Iodoverbindung kann unter Vernachlässigung der Abweichung von der Orthogonalität zu der des Chlorokomplexes in Beziehung gebracht werden.



$$\begin{array}{lll} a = 1838 \xrightarrow{:2} a' = 919 & a = 986 \text{ (+ 7\%)} \\ b = 1178 \xrightarrow{:2} b' = 589 & b = 654 \text{ (+ 13\%)} \\ c = 606 \longrightarrow c' = 606 & c = 681 \text{ (+ 12\%)} \end{array}$$

Diese Ableitung wäre auch vom strukturellen Aufbau her betrachtet plausibel. Die Oktaederschichten verlaufen senkrecht zur a-Achse. Die b- und c-Achsen spiegeln in ihren Abmessungen die Diagonalen der Äquatorebene eines $[\text{Hg}(\text{CN})_2 \text{I}_4]$ -Oktaeders wider. Die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten sind längs der a-Achse angeordnet.

Das große Iodid-Anion weitet die Abstände zwischen den $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Baugruppen auf, entsprechend wird an Stelle von 1 Mol bei der Chlorverbindung, 2 Mol Kristallwasser eingelagert, um die bei den Natriumdicyano(pseudo)halogenomercuraten

gefundene dichteste Kugelpackung aus N- und O-Atomen zu bilden. Der Bau der dichtesten Packung könnte z.B. der im $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gefundenen Anordnung entsprechen.

Die hier für die Iodoverbindung durchgeführten Überlegungen lassen sich sinngemäß auch auf den Bromokomplex übertragen. Weitergehende Aussagen lassen sich aber auch an Hand von IR- und Ramanspektren nicht machen.

3.6.2. Untersuchungen am $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$

Außer dem wasserfreien $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dem Monohydrat wurde eine Verbindung mit geringerem Wassergehalt gefunden. Die Analyse und die TGA-Messung sprechen für die angegebene Zusammensetzung. Guinieraufnahmen, FIR- und Ramanspektren und die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß es sich hierbei nicht um ein Gemisch des Monohydrats und der wasserfreien Verbindung handelt.

Die Substanz kristallisiert in gut ausgebildeten, farblosen Nadeln. Die Nadelachse ist parallel zur b-Achse. Einkristallaufnahmen zeigten eine monokline Symmetrie und eine Gleitspiegelebene c. Damit sind die beiden möglichen Raumgruppen

$$P_{\text{C}}^2 - C_{2\text{h}}^4 \quad (\text{Nr. 13 d.Int.Tab.}) \quad (77)$$

$$P_{\text{C}} - C_{\text{S}}^2 \quad (\text{Nr. 7 d.Int.Tab.}) \quad (77)$$

Verfeinerte Gitterkonstanten wurden unter Berücksichtigung der Reflexintensitäten der Einkristallaufnahmen aus 38 standardisierten Pulverreflexen erhalten.

$$\begin{array}{lll} a = 1009,8 & (4) & \text{pm} \\ b = 834,8 & (3) & \text{pm} \quad B = 96,62 \quad (2) \\ c = 4019,3 & (12) & \text{pm} \quad Z = 16 \end{array}$$

Die Gitterparameter legen die Vermutung nahe, daß in dieser Struktur ein ähnlicher Aufbau vorliegt wie im $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (P4_2 ; $a = 947$ pm, $c = 3790$ pm; $Z = 16$) (12). Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen von kovalenten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten an. Einen weitergehenden Beitrag zum strukturellen Aufbau konnten sie aber nicht liefern, so daß dieses Problem Ziel weiterer Untersuchungen sein muß. Nach den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Dicyanohalogenomercurate könnte der Aufbau aus großen Alkalkationen neben den kleinen Chloridionen einen wesentlichen Einfluß auf die ausgebildete Struktur besitzen.

3.6.3. Isotype Strukturen aus der Reihe der Dicyanohalogenomercurate

Für mehrere Verbindungen konnte eine Isotypiebeziehung zur Struktur des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ nachgewiesen werden. Die Bromoverbindungen des Rubidiums und Kaliums wurden unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaßnahmen (vgl. Kap. 5.2.) als Monohydrate erhalten. Beide Verbindungen erwiesen sich als isostrukturell zu den entsprechenden Chloroverbindungen.

Der Nachweis der Isotypie wurde über Guinieraufnahmen und in einigen Fällen zusätzlich über Einkristallaufnahmen geführt. Die Gitterkonstanten wurden durch analoge Indizierung

der Guinieraufnahmen unter Berücksichtigung der Intensitäten erhalten. Die Überprüfung der Richtigkeit der getroffenen Zuordnung erfolgte durch anschließende Berechnung der Reflexintensitäten mit dem Programm Lazy Pulverix (79) und durch Vergleich mit den gemessenen Werten (vgl. Kap. 6.). Die erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tab. 3.6.1. aufgeführt.

Tab. 3.6.1.: Gitterkonstanten in pm mit Standardabweichung der letzten Kommastelle (in Klammer)

		a	b	c
KHg(CN) ₂ Cl	a)	398,3 (3)	1643,9 (11)	928,5 (7)
KHg(CN) ₂ Br	a)	415,3 (3)	1640,4 (7)	943,4 (6)
KHg(CN) ₂ Br·H ₂ O	b)	924,0 (9)	434,1 (5)	1857,8 (19)
RbHg(CN) ₂ Cl	a)	404,2 (2)	1685,5 (7)	932,9 (4)
RbHg(CN) ₂ Br	a)	424,0 (3)	1688,2 (9)	946,4 (4)
RbHg(CN) ₂ Br·H ₂ O	c)	456,3 (8)	1879,1 (20)	909,3 (9)
CsHg(CN) ₂ Br	a)	429,6 (1)	1757,4 (6)	965,4 (3)
NH ₄ Hg(CN) ₂ Cl	a)	399,2 (1)	1684,1 (6)	940,5 (3)
NH ₄ Hg(CN) ₂ Br	a)	417,9 (3)	1684,7 (9)	954,7 (5)
NH ₄ Hg(CN) ₂ I	a)	446,0 (4)	1659,6 (16)	974,2 (9)
NH ₄ Hg(CN) ₂ SCN	d)	439,8 (2)	1936,4 (8)	909,8 (3)
	a)	Isotyp zu KHg(CN) ₂ I (Cmcm, Z = 4) (10)		
	b)	Isotyp zu KHg(CN) ₂ Cl·H ₂ O (Pnma, Z = 4)		
	c)	Isotyp zu RbHg(CN) ₂ Cl·H ₂ O (Cmcm, Z = 4)		
	d)	Isotyp zu KHg(CN) ₂ SCN (Cmcm, Z = 4) (12)		

3.7. Zusammenfassende Betrachtung der Strukturen der Dicyano(pseudo)halogenomercurate

Ein auffälliges Merkmal in der Strukturchemie der Dicyano(pseudo)halogenomercurate ist die bevorzugte Ausbildung einer Struktur im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Typ (Tab. 3.7.1.). Lediglich die Natriumverbindungen bilden darin eine Ausnahme. In der Reihe der Kalium- und Rubidiumverbindungen kann das Anion vom Chlorid über das Iodid bis zum Thiocyanat variiert werden, ohne daß es zu einer prinzipiellen Änderung im strukturellen Aufbau kommt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Caesium. Hier bilden nur die Chloro- und die Cyanatoverbindung eine Ausnahme.

Ein besonders ungewöhnliches Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung der Gitterkonstanten (Tab. 3.7.1., Abb. 3.7.1.). Bei gleichem Kation beobachtet man mit zunehmender Größe des verknüpfenden Anions eine Abnahme der Translationsperiode längs der die Schichten gestapelt sind, während sich für die beiden anderen Gitterkonstanten die erwartete Zunahme ergibt.

Als Schlüssel zum Verständnis kann eine Betrachtung der in diesem System auftretenden Wechselwirkungen dienen. Als wesentlich erweisen sich dabei die gegenseitigen Wechselwirkungen im $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}_4$ -Oktaeder, der Oktaeder untereinander beim Aufbau der $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}_{4/4}$ -Schicht und schließlich dieser Schicht, mit dem sie verknüpfenden Kation. Ausgehend von der

Tab. 3.7.1.: Kristallographische Daten der Dicyanohalogenomercurate

	Na	K	Rb	Cs	NH ₄
Cl	NaHg(CN)₂Cl·H₂O Pbea; Z = 8 a=1178; b=606; c=1838	KHg(CN)₂Cl Cmc; Z = 4 a=398; b=1644; c=923 KHg(CN)₂Cl·H₂O Pnma; Z = 4 a=897; b=422; c=1886	RbHg(CN)₂Cl Cmc; Z = 4 a=404; b=1686; c=933 RbHg(CN)₂Cl·H₂O Cmc; Z = 4 a=442; b=1903; c=884	CsHg(CN)₂Cl P4₂; Z = 16 a=947; c=3790	NH₄Hg(CN)₂Cl Cmc; Z = 4 a=399; b=1684; c=941
Br	NaHg(CN)₂Br·2 H₂O P$\bar{1}$	KHg(CN)₂Br Cmc; Z = 4 a=415; b=1640; c=943 KHg(CN)₂Br·H₂O Pnma; Z = 4 a=924; b=434; c=1858	RbHg(CN)₂Br Cmc; Z = 4 a=424; b=1688; c=946 RbHg(CN)₂Br·H₂O Cmc; Z = 4 a=456; b=1870; c=909	CsHg(CN)₂Br Cmc; Z = 4 a=429; b=1757; c=965	NH₄Hg(CN)₂Br Cmc; Z = 4 a=418; b=1685; c=955
I	NaHg(CN)₂I·2 H₂O P$\bar{1}$; Z = 2 a=986; b=654; c=681 α=87,5; β=88,7; γ=103,4	KHg(CN)₂I Cmc; Z = 4 a=441; b=1619; c=969	RbHg(CN)₂I Cmc; Z = 4 a=454; b=1683; c=964	CsHg(CN)₂I Cmc; Z = 4 a=463; b=1733; c=983	NH₄Hg(CN)₂I Cmc; Z = 4 a=446; b=1660; c=974
SCN	NaHg(CN)₂SCN·x H₂O instabil	KHg(CN)₂SCN Cmc; Z = 4 a=426; b=1903; c=914	RbHg(CN)₂SCN Cmc; Z = 4 a=446; b=1979; c=889	CsHg(CN)₂SCN Cmc; Z = 4 a=466; b=1979; c=889	NH₄Hg(CN)₂SCN Cmc; Z = 4 a=440; b=1936; c=910
OCN	NaHg(CN)₂NCO·2 H₂O P2/m; Z = 1 a=938; b=376; c=583 β=90,1	KHg(CN)₂NCO Cmc; Z = 4 a=402; b=1863; c=859	RbHg(CN)₂NCO Cmc; Z = 4 a=418; b=1895; c=866	CsHg(CN)₂NCO·H₂O C2/c; Z = 8 a=1832; b=842; c=1074 β=93,6	

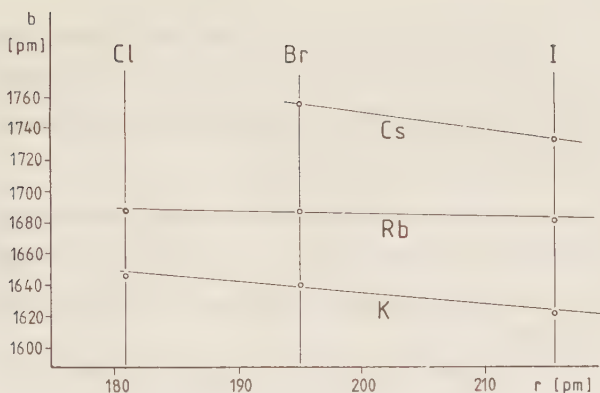


Abb. 3.7.1.: Abhängigkeit der Gitterkonstanten b in den Dicyanohalogenomercuraten vom Radius des Anions bei gleichem Kation

Struktur des α - NH_4HgCl_3 (9), soll die Ausbildung der Strukturen unter Berücksichtigung der obengenannten Gesichtspunkte diskutiert werden.

Betrachtet man einen aus dem Kristallverband herausgelösten Quecksilberoktaeder, so ist die elektrostatisch günstigste Anordnung dann gegeben, wenn die kovalente HgL_2 -Einheit (vgl. Abb. 3.7.2.) genau senkrecht auf der durch die vier Halogenatome gebildeten Äquatorebene steht, da hier die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den X^- -Ionen und der CN-Gruppe am geringsten sind. Ein Abweichen von der Orthogonalität führt zu einer elektrostatisch und energetisch ungünstigeren Anordnung. Einer Verkipfung der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit würde der, keinen weiteren Einflüssen unterworfenen Äquator durch eine Drehung in der

gleichen Richtung ausweichen, so daß das elektrostatische Gleichgewicht erhalten bleibt. Durch die Verknüpfung der Oktaeder zu Schichten ist die Drehbarkeit des Äquators gewissen Einschränkungen unterworfen.

In Abb. 3.7.2. ist schematisch die Struktur des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ dargestellt. Zur Unterscheidung von kovalent gebundenem (L) und ionogenem (X) Halogen ist sie als AHgL_2X ($\text{A} = \text{NH}_4$) formuliert.

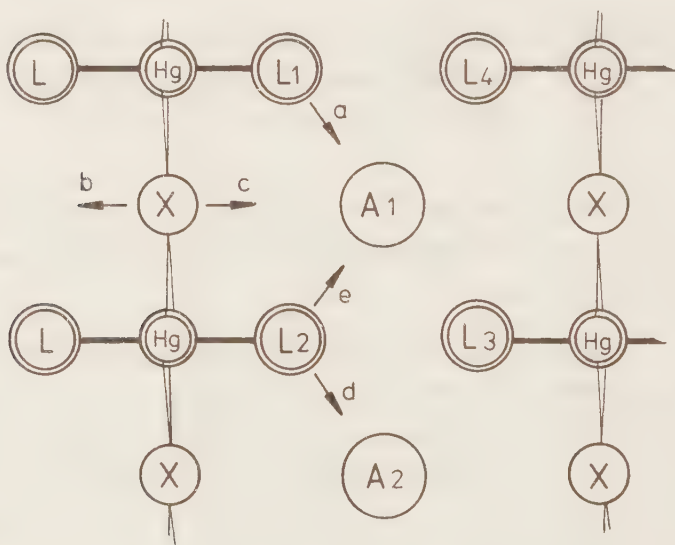


Abb. 3.7.2.: Schematische Zeichnung der Struktur des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$
 Hg und L auf Höhe 0
 A und X auf Höhe 1/2

Zwischen dem Alkaliatom A1 und dem Liganden L1 besteht eine anziehende Wechselwirkung, die bei den Dicyanohalogenomercuraten zu einer Kippung von L1 in Richtung auf A1 führt (a). Nach den vorausgegangenen Überlegungen wird das Anion (X) versuchen, in Richtung b auszuweichen. Die gleichen Verhältnisse liegen auch bei den Wechselwirkungen zwischen L2 und dem Alkaliatom vor. Hier ist aber nun zwischen zwei unterschiedlichen Anordnungen zu unterscheiden.

- 1) L2 kippt gleichsinnig zu L1 zum Atom A2 (d)
- 2) L2 kippt gegensinnig zu L1 zum Atom A1 (e)

Fall 1)

Eine Verschiebung von L2 in Richtung d würde eine Drehung von X in Richtung c erfordern. Diese ist aber gegenläufig zur vorher geforderten Verschiebung in Richtung b. Eine solche Kippung sollte zu einer energetisch ungünstigen Anordnung führen und sollte deshalb nicht erwartet werden (Abb. 3.7.3.a). Für den Fall der Halogenodicyanomercurate wird eine Struktur nach diesem Muster auch nicht gefunden. Die bisherigen Überlegungen gingen von einem kugelsymmetrischen Anion aus. Prinzipiell anders liegen die Verhältnisse, wenn ein elliptisches Anion eingebaut wird, dessen beide Enden für die Koordination an je ein Hg-Atom zur Verfügung stehen. Dieser Fall ist in den Strukturen des $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{OCN}$ und $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{OCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12) verifiziert. Die Schichten setzen sich hier aus $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{OCN}$ -Oktaedern zusammen, die in der gleichen Richtung gekippt sind, und die Cyanatgruppen fungieren

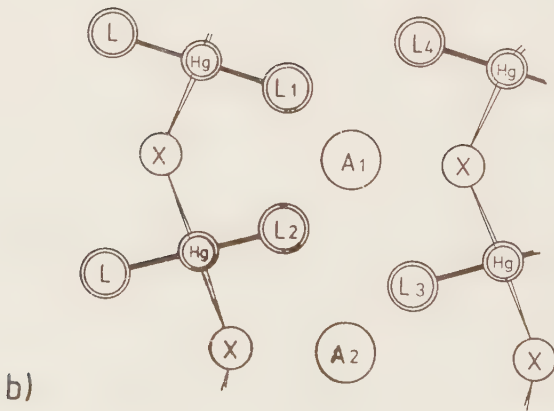
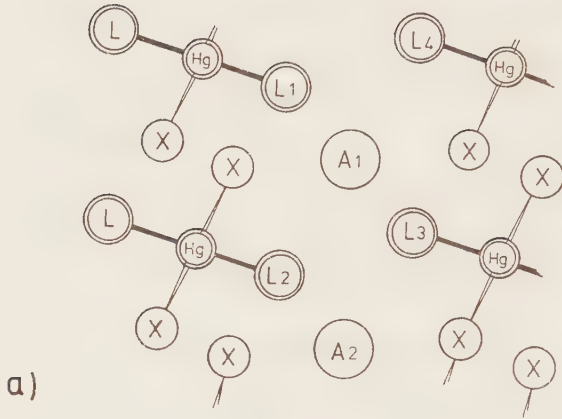


Abb. 3.7.3.: Durch Kippen der Quecksilberoktaeder entstehende Strukturmuster
a) gleichsinnig gekippt
b) gegensinnig gekippt

als Brückenliganden in end-to-end-Verknüpfung. Die analogen Kalium- und Rubidiumverbindungen zeigen einen Aufbau gemäß Fall 2.

Fall 2)

Eine Drehung von L2 in Richtung e erfordert eine Verschiebung von X in Richtung b. Diese Verschiebung ist gleichsinnig zu der durch die Drehung von L2 bedingten (Abb. 3.7.3.b). Diese Art der Kippung wird deshalb auch bei allen Halogenodicyanomercuraten gefunden. Eine Konsequenz der Kippung ist die Verdoppelung einer Gitterkonstanten im Vergleich zum $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$.

Für das Alkaliatom A1 kommt es, bedingt durch die Kippung, zu einer Verringerung der Wechselwirkung zu L4 und L5 der folgenden Schicht. Insgesamt führt dies zu einer Schwächung der Koordination des Kations an die eine Schicht und eine Verstärkung der Koordination an die darauffolgende. Die Lockerung der Koordination an eine Schicht wird kompensiert durch die Parallelverschiebung aufeinanderfolgender Schichten um eine halbe Translationsperiode. Dadurch tritt auch senkrecht zu den Quecksilberschichten eine Verdoppelung der Gitterkonstanten auf, und es resultiert die bei den Dicyanohalogenomercuraten beobachtete Zellmetrik.

Die würfelförmige Umgebung des Ammoniumions im $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ geht durch die Verschiebung in eine trigonal prismatische Koordination des Alkaliions in den Halogenodicyanomercuraten über. Der Verlust der beiden Koordinationsstellen kann durch den Eintritt des verknüpfenden Anions (X)

in die Koordination des Alkaliions kompensiert werden. In Abhängigkeit von Anion und Kation können sich Zwischenformen in der Koordination ausbilden, die entweder dem quadratischen Antiprisma, oder den beiden durch Verzerrung entstehenden bicapped Prismen entsprechen.

Durch das Ausmaß, in dem die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit gekippt wird, und in der Folge das Halogenatom aus der Schicht herausrückt, besitzt der Strukturtyp des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ eine große Flexibilität in der Anpassung an unterschiedliche Radienverhältnisse, was die Vielfalt der in diesem Strukturtyp kristallisierenden Dicyanomercurate erklärt.

Für den Umfang, in dem die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit gekippt werden kann, ergeben sich zwei einschränkende Randbedingungen.

- A) Ein starkes Kippen führt zu N-N-Kontakten in der gleichen Schicht. Besonders bei kleinen Halogenatomen sollte diese Restriktion zum tragen kommen.
- B) Bei kleinen Kationen, die zu einem relativ geringen Abstand zwischen den Schichten führen, darf die Kippung einen Minimalwert nicht unterschreiten, da es sonst zu N-N-Kontakten zwischen den Schichten kommt.

Große Anionen und große Kationen sollten einen weiten Toleranzspielraum für die Kippung der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit erlauben und somit günstig für die Ausbildung einer Struktur im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Typ sein.

Kleine Anionen und/oder kleine Kationen lassen nur eine geringe Variationsbreite bei der Kippung erwarten. Hier sollte die Ausbildung dieses Strukturtyps nicht möglich oder zumindest behindert sein.

Um diese Zusammenhänge zu verdeutlichen, wurde unter Zugrundelegung der Zellmetrik und der Symmetrieverhältnisse, in der Raumgruppe der minimal und maximal erlaubte Wert für den Kippungswinkel der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit berechnet. Für den Fall der Natriumverbindungen und des $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$, die keine zum $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ isotypen Strukturen ausbilden, wurden die Gitterkonstanten extrapoliert (Abb. 3.7.4.). Die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppe wurde als linear angenommen und die Hg-C- und C-N-Abstände wurden aus anderen Strukturbestimmungen übernommen. Als unterer Grenzwert für den N-N-Abstand wurde die Summe der van-der-Waalschen Radien gewählt. Die beiden Extremwerte für den Kippungswinkel errechnen sich elementargeometrisch nach folgenden Gleichungen:

$$\alpha_{\min} = \arccos \left(\frac{2d}{b} + \frac{a^2 + b^2 - 4N^2}{8db} \right)$$

$$\alpha_{\max} = \arcsin \frac{c - 2N}{4d}$$

mit a, b, c, : Gitterkonstanten

d, : Hg-N-Abstand (319,7 pm)

N : minimaler N-N-Abstand (300 pm)

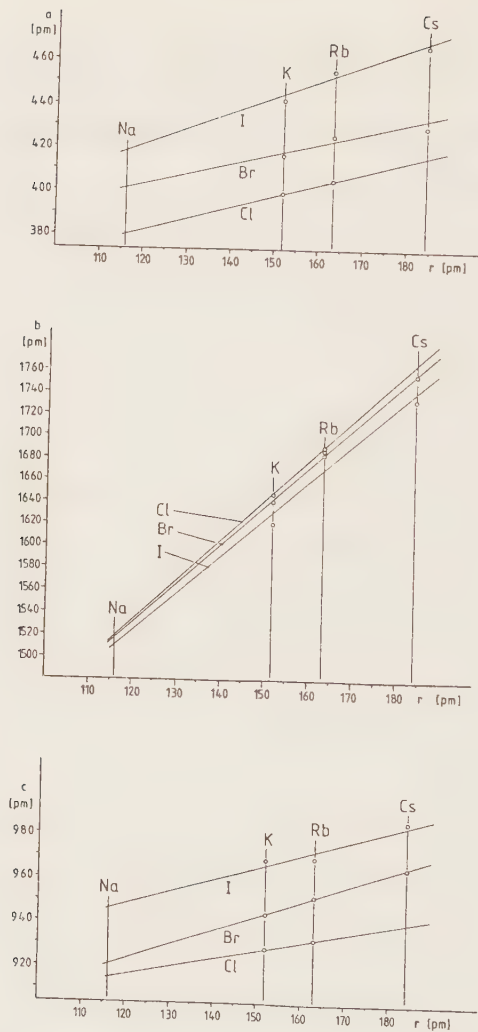


Abb. 3.7.4.: Extrapolation der Gitterkonstanten für $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ und die "Natriumdicyanohalogenomercurate" (82)

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 3.7.5. dargestellt.

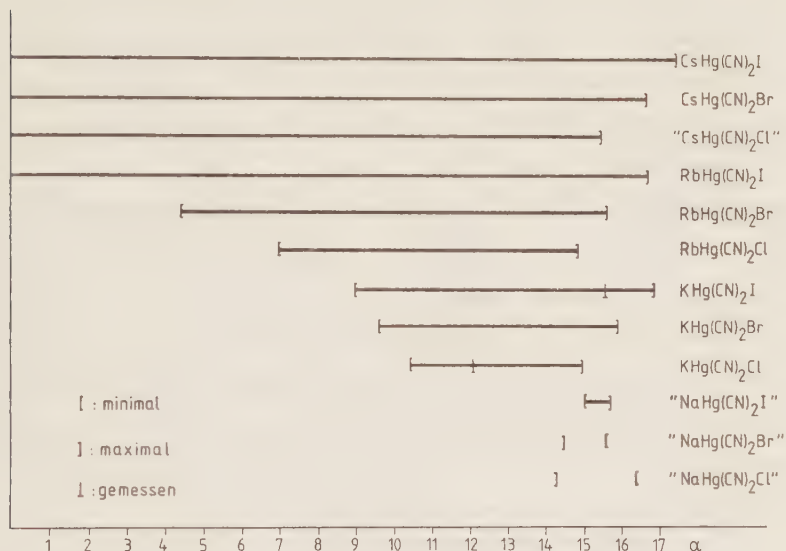


Abb. 3.7.5.: Erlaubte Bereiche für die Kippungswinkel
in den Dicyanohalogenomercuraten mit
 $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Struktur

Eine Betrachtung der von den Dicyanohalogenomercuraten ausgebildeten Strukturen (Tab. 3.7.1.) zeigt den erwarteten Gang. Für die Natriumverbindungen ergibt sich kein, bzw. nur ein sehr kleiner Existenzbereich. Entsprechend, wird hier auch keine Struktur im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Typ ausgebildet. Die Chloro- und Bromverbindungen von Rubidium und Kalium erlauben nur eine geringe Variationsbreite in der Wahl des Kippungswinkels. Hier treten neben den wasserfreien Verbindungen

auch die entsprechenden Hydrate auf. In den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen spiegelt sich die skizzierte Abhängigkeit wider. Für das $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ sollte die größte sterische Hinderung erwartet werden. Die Verbindung kann nur durch thermische Entwässerung des Hydrats erhalten werden. In wasserfreien Lösungsmitteln kommt es zu keiner Umsetzung zwischen den binären Ausgangssubstanzen. Die Verbindung selbst ist stark hygroskopisch. Die Parameterbestimmung liefert erwartungsgemäß kurze N-N-Abstände innerhalb der Schicht (vgl. Tab. 3.7.2.). Im Gegensatz dazu ist der entsprechende Rubidiumkomplex aus absolutem Methanol erhältlich und nimmt an der Luft nur langsam Wasser auf. Diese beiden Verbindungen können als am Rande des Existenzbereichs der $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Struktur liegend angesehen werden.

Die Strukturuntersuchungen am $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und am $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zeigen, auf welche Weise die Strukturen als Hydrate stabilisiert werden. Das Halogenatom verläßt die Koordinationssphäre des Alkaliatoms völlig und an seiner Stelle wird Kristallwasser eingebaut. Dadurch weitet sich der Abstand zwischen den Oktaederschichten auf und kritische N-N-Kontakte zwischen den Schichten werden vermieden (Tab. 3.7.2.).

Die umgekehrten Stabilitätsverhältnisse zeigen sich in den hydratisierten Bromoverbindungen des Kaliums und Rubidiums. Sie geben nach der Isolierung aus der Mutterlauge ihr Kristallwasser ab und gehen in die wasserfreien Verbindungen über. Hier stellt das Hydrat die ungünstigere Struktur dar.

Tab. 3.7.2.: N-N-Abstände innerhalb und zwischen der Schicht und Kippungswinkel der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit in einigen Dicyanomercuraten (Angaben in pm)

	N-N-Abst. in Schicht	N-N-Abst. zwischen Schichten	Kippungs- winkel
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ (10)	317,8	346,7	15,5°
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$	310,8	330,6	12,0°
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{OCN}$ (12)	312,6	387,0	10,6°
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	389,1	361,5	7-8°
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	378,9	391,5	5,7°

Die Vermeidung von N-N-Kontakten zwischen den Schichten war ausschlaggebend für die Ausbildung von Hydraten. Die Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen derselben Schicht sind die Ursache für das anormale Verhalten der Gitterkonstanten bei einer Vergrößerung des verknüpfenden Anions. Eine Vergrößerung des Anions führt zu einem größeren Abstand der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten innerhalb der Schicht. Entsprechend nehmen die Gitterkonstanten in diesen Richtungen zu. Damit wird aber eine Vergrößerung des Kippungswinkels möglich, bevor es zu kritischen N-N-Abständen in der Schicht kommt. Die Folge ist eine Verringerung der Dicke der $\infty[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}_{4/4}]$ -Schicht und damit eine Abnahme der Gitterkonstanten in dieser Richtung. Da es sich hierbei um eine Eigenschaft handelt, die nur im Aufbau der Hg-Oktaederschicht begründet liegt, sollte dieses Verhalten auch in

den ähnlich gebauten hydratisierten Phasen auftreten. Ein Vergleich der entsprechenden Gitterkonstanten der hydratisierten Chloro- und Bromoverbindung des Kaliums und des Rubidiums bestätigt dies (Tab. 3.7.1.)

Bei den beiden untersuchten Cyanodihalogenomercuraten (vgl. Kap. 3.5.), die ebene Schichten ausbilden, sonst aber einen ähnlichen strukturellen Aufbau zeigen, sollte dieser Effekt nicht auftreten. Wie erwartet, nimmt hier die Gitterkonstante b mit dem Radius des Anions eindeutig zu.

4. Spektroskopischer Teil

4.1. Normalschwingungen des linearen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Moleküls

$(D_{\infty h})$

Wesentliches strukturelles Merkmal bei den meisten, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist eine kovalent gebundene $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit. Dieser Aufbau spiegelt sich auch in den Schwingungsspektren dieser Verbindungen wider, die im wesentlichen durch das Auftreten der Schwingungen dieser Baueinheit charakterisiert sind. Für das freie Molekül ergeben sich $3n-5 = 10$ innere Schwingungen, die sich folgendermaßen auf Valenz- und Deformationsschwingungen aufteilen (95).

Tab. 4.1.1.: Normalschwingungen des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Moleküls

ν_1	σ_g^+	$\begin{array}{ccccccc} \leftarrow & & \rightarrow & & \leftarrow & & \rightarrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	RA
ν_2	σ_g^+	$\begin{array}{ccccccc} \leftarrow & & \leftarrow & & \rightarrow & & \rightarrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	RA
ν_3	σ_u^+	$\begin{array}{ccccccc} \leftarrow & & \rightarrow & & \leftarrow & & \rightarrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	IR
ν_4	σ_u^+	$\begin{array}{ccccccc} \leftarrow & & \leftarrow & & \rightarrow & & \rightarrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	IR
ν_5	π_g	$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & & \uparrow & & \downarrow & & \uparrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	RA
ν_6	π_u	$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & & \uparrow & & \uparrow & & \downarrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	IR
ν_7	π_u	$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & & \uparrow & & \uparrow & & \downarrow \\ \text{N} & - & \text{C} & - & \text{Hg} & - & \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	IR

4.2. Schwingungsspektren der Dicyanohalogenomercurate

In den Spektren von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$, $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ liegen isolierte $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ -Gruppen neben Cl^- - und K^+ -Ionen vor, wie es einem Aufbau als Doppelsalz entspricht. In den drei letzten Verbindungen wird zusätzlich noch Wasser eingebaut, das ausschließlich zur Koordination des Alkalikations beiträgt. Eine Koordination des Quecksilbers durch das Wasser wird in keinem Fall gefunden. Aufgrund der Abstände zwischen dem Cl^- -Ion und dem Quecksilber sind die Wechselwirkungen zwischen beiden Bausteinen rein ionischer Natur, so daß keine Schwingungen auftreten, die einer kovalenten Hg-Cl -Bindung zuzuordnen sind. Valenz- und Deformationsschwingungen sind nur bei der $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ -Gruppe zu erwarten. Der Idealfall einer symmetrischen, linearen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit ist in keiner der untersuchten Strukturen verifiziert.

Abweichungen von der Linearität treten beim $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ durch Knickung der $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ -Gruppe an den beiden Kohlenstoffatomen und am Quecksilberatom auf. Zusätzlich sind hier auch, bedingt durch zwei kristallographisch nicht äquivalente CN-Gruppen, die beiden Hg-C - und C-N -Abstände unterschiedlich. Die Lagesymmetrie des Quecksilbers ist C_1 bzw. C_s , wobei in diesem Fall die $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ -Gruppe in der Spiegelebene liegt.

In den beiden anderen Verbindungen belegt das Quecksilber die Lagesymmetrie C_{2h} , so daß sich ein symmetrischer Aufbau der $Hg(CN)_2$ -Gruppe ergibt. Der N-C-Hg-Winkel ist aber auch hier von 180° verschieden.

Vergleicht man jedoch die Abstände und Winkel (siehe entsprechende Tabellen im röntgenographischen Teil), so zeigt sich, daß die Abweichungen von der Idealgeometrie so geringfügig sind, daß man für die $Hg(CN)_2$ -Gruppe einen quasisymmetrischen, quasilinearen Aufbau annehmen kann. Bei der Ableitung der Einheitszellenanalysen und der Korrelationsdiagramme wurde von einem solchen Aufbau ($D_{\infty h}$) ausgegangen.

Für $KHg(CN)_2Cl \cdot H_2O$ und $RbHg(CN)_2Cl \cdot H_2O$ wurde eine vollständige Einheitszellenanalyse durchgeführt. Bei der analogen Natriumverbindung wurde wegen der großen Anzahl der Atome in der Zelle ($3 \times 64 - 3 = 189$ Freiheitsgrade) und der niedrigen Lagesymmetrie (C_1) auf eine Symmetrieanalyse verzichtet. Auf die niedrige Lagesymmetrie ist auch das Auftreten einer IR-aktiven Schwingung im Ramanspektrum des $NaHg(CN)_2Cl \cdot H_2O$ zurückzuführen.

Zusätzlich zu den obengenannten Verbindungen sind die Spektren der röntgenographisch charakterisierten Verbindungen $RbHg(CN)_2Cl \cdot 0,75 H_2O$, $NaHg(CN)_2Br \cdot 2 H_2O$ und $NaHg(CN)_2I \cdot 2 H_2O$ aufgeführt. Unter Berücksichtigung der Schwingungsspektren von $Hg(CN)_2$ (95) und anderer Dicyanohalogenomercurate (12), war eine weitgehende Zuordnung der Schwingungen möglich.

Tab. 4.2.1.: Schwingungen von $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3590 m		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3430 m		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2194 st	ν_1
2195 w	2186 m	] ν_3
2183 sh		
1612 st		
414 m		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
	400 m	ν_4
339 w	344 w	ν_2
286 w	289 m	ν_6
237 sh		ν_5
198 m		] Rotationen
	160 w	
122 m		
91 w		ν_7
	79 st	] Translationen
	47 st	
	37 sh	
46 m	28 m	

Abkürzungen: st = stark; m = mittel; w = schwach;

vw = sehr schwach; sh = Schulter

$\nu_1 - \nu_7$ bezeichnet die Schwingungen des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Moleküls wie in Tabelle 4.1.1. angegeben.

Tab. 4.2.2.: Schwingungen von $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3598 m		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3500 m		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
2190 vw		ν_3
	2185 st	ν_1
1635 st		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
533 m		Lib. H_2O
437 m		} ν_4
424 m		
	393 st	ν_2
	310 st	ν_6
325 sh	291 m	} ν_5
	279 st	
161 m		} Rotationen
132 m		
108 sh		ν_7
	79 m	} Translationen
77 st		
68 sh		
	57 st	
37 st		
	36 st	
	28 st	

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

Tab. 4.2.3.: Schwingungen von $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3560 w		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3435 w		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2185 st	ν_1
2180 vw		ν_3
1632 sh		
1610 m		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
416 st		ν_4
	402 m	ν_2
322 w	332 m	ν_6
	289	ν_5
182 w		] → Rotationen
	138 sh	
113 m		ν_7
	77 w	] → Translationen
62 m		
55 m		

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

Tab. 4.2.4.: Schwingungen von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
	2198 m	$\bar{\nu}_1$
2190 w		$\bar{\nu}_3$
438 m		] → $\bar{\nu}_4$
430 m		
	414 m	$\bar{\nu}_2$
365 w		$\bar{\nu}_6$
	301 m	] → $\bar{\nu}_5$
	278 st	
	188 w	] → Rotationen
173 sh		
	121 m	$\bar{\nu}_7$
118 st		
	105 m	] → Translationen
94 st		
	90 st	
	63 m	
51 w		

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

Tab. 4.2.5.: Einheitszellenanalyse von $\text{KHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
nach D.M.ADAMS u. D.C.NEWTON (96)

D_{2h}^{16}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
Hg	2	1	2	1	1	2	1	2
K	2	1	2	1	1	2	1	2
C,N	4x2	4x1	4x2	4x1	4x1	4x2	4x1	4x2
Cl	2	1	2	1	1	2	1	2
O	2	1	2	1	1	2	1	2
N_t	16	8	16	8	8	16	8	16
$T_a + T_o$	8	4	8	4	4	8	4	8
T_a	0	0	0	0	0	1	1	1
R	1	1	1	1	1	1	1	1
N_i	5	3	5	3	3	5	3	5
Valenz.	4	0	4	0	0	4	0	4
Deform.	1	3	1	3	3	1	3	1
Auswahl	RA	RA	RA	RA	-	IR	IR	IR

Erklärung der Abkürzungen:

N_t = Gesamtzahl der Moden

T_a = Akustische Moden

T_o = Translationsschwingungen

R = Rotationen

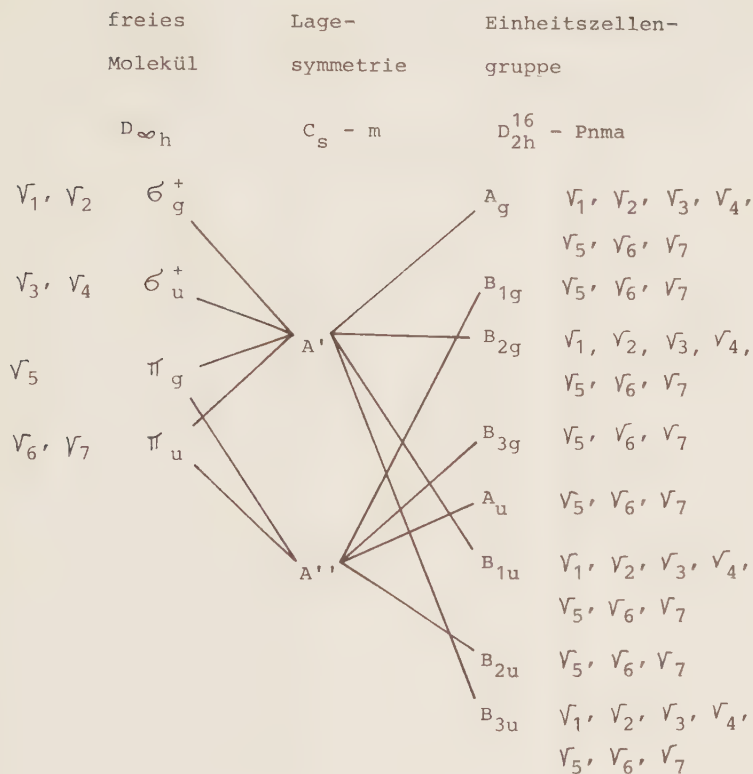
N_i = Interne Moden

Valenz. = Valenzschwingungen

Deform. = Deformationsschwingungen

Auswahl = Auswahlregel, IR- oder Raman-aktiv

Tab. 4.2.6.: Korrelationsdiagramm für
 $\text{KHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Tab. 4.2.7.: Schwingungen von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und
ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3605 w		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3405 m		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2186 st	] → ν_1
	2178 sh	
2170 w		ν_3
1619 st		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
436 w		ν_4
	393 st	] → ν_2
	366 sh	
	352 sh	
372 w		ν_6
	291 m	ν_5
158 sh		Rotation
99 m		ν_7
88 m		] → Translationen
	81 st	
	64 st	

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

Tab. 4.2.8.: Schwingungen von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot 0,75 \text{ H}_2\text{O}$
und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3630 m		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3485 m		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2184 st	ν_1
2182 w	2123 sh	ν_3
1630 st		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
430 st		ν_4
	403 m	ν_2
330 w	334 w	ν_6
	284 m	ν_5
	99	Rotation
95 st		ν_7
	85 w	] → Translationen
	40 w	

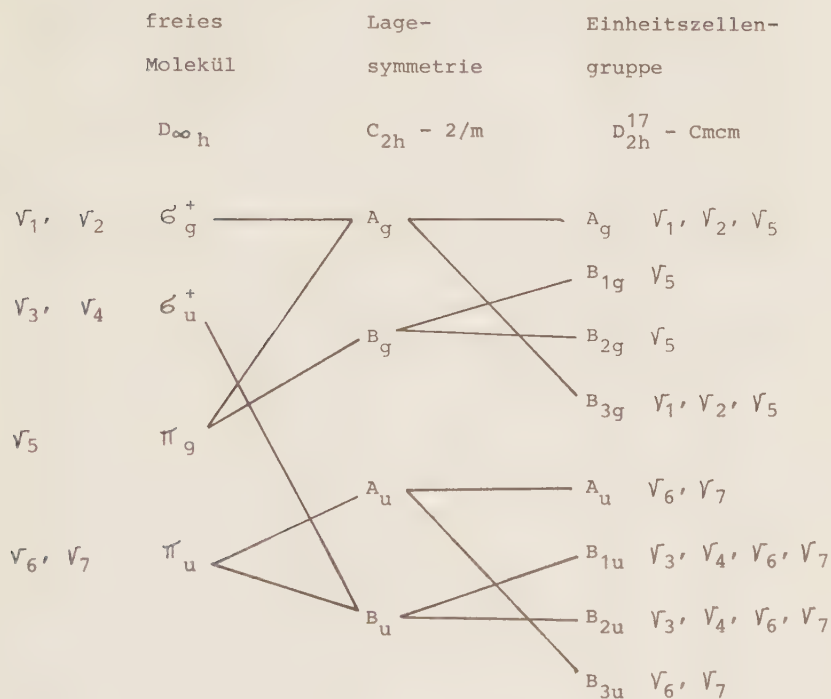
Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

Tab. 4.2.9.: Einheitszellenanalyse von $\text{RbHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
nach D.M. ADAMS u. D.C. NEWTON (96)

D_{2h}^{17}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
Hg	0	0	0	0	1	2	2	1
C,N	2x2	2x1	2x1	2x2	2x1	2x2	2x2	2x1
Rb	1	1	0	1	0	1	1	1
Cl	1	1	0	1	0	1	1	1
O	1	1	0	1	0	1	1	1
N_t	7	5	2	7	3	9	9	6
$\text{T}_a + \text{T}_o$	3	3	0	3	1	5	5	4
T_a	0	0	0	0	0	1	1	1
R	1	1	1	1	0	0	0	0
N_i	3	1	1	3	2	4	4	2
Valenz.	2	0	0	2	0	2	2	0
Deform.	1	1	1	1	2	2	2	2
Auswahl	RA	RA	RA	RA	-	IR	IR	IR

Erklärung der Abkürzungen siehe Tab. 4.2.5.

Tab. 4.2.10.: Korrelationsdiagramm für



Tab. 4.2.11.: Schwingungen von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung

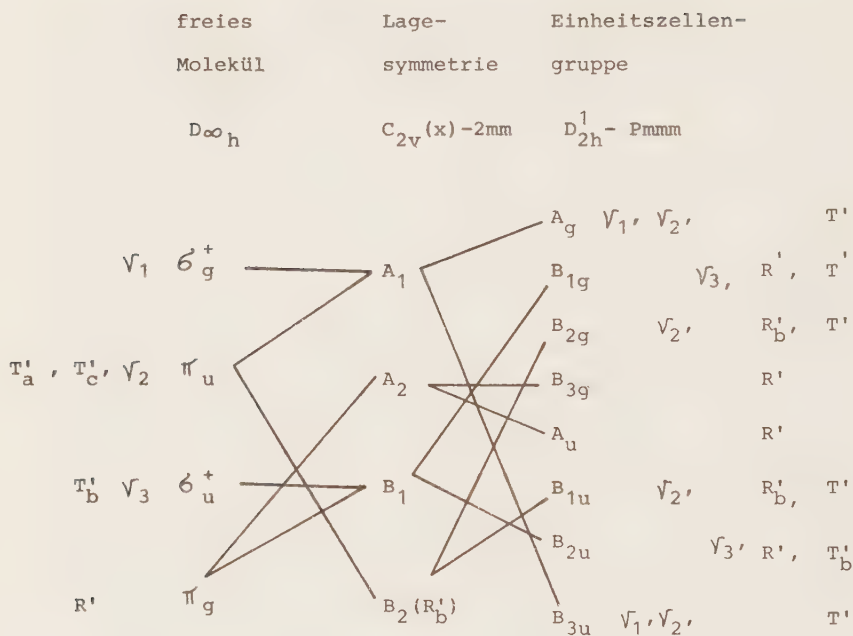
IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3640 w		$\text{V}(\text{OH})_{\text{as}}$
3455 w		$\text{V}(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2182 st	V_1
2180 w		V_3
1615 st		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
438 st		V_4
	398 m	V_2
365 w		V_6
	290 m	V_5
131 sh		V_7
	93 m	Translationen
86 sh		
58 m		
55 w		
47 w	47 w	
35 m		

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

4.3. Schwingungsspektren der Dihalogenomonocyano- mercurate

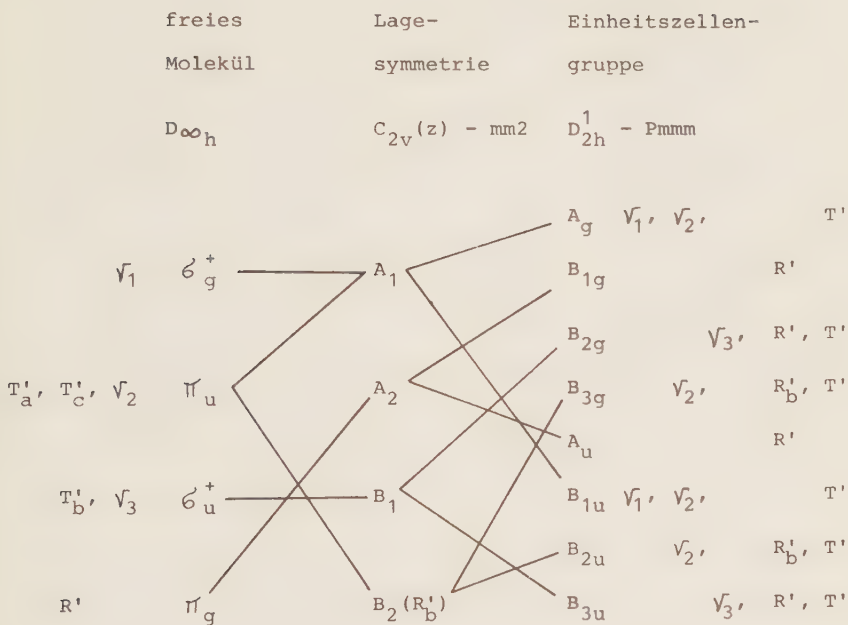
In den Dihalogenomonocyanomercuraten treten neben linearen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten digonale HgCl_2 - bzw. HgBr_2 -Gruppen auf, die durch Halogenidionen zu Oktaedern ergänzt werden. Für die Bromverbindung zeigte die Röntgenstrukturanalyse eine Fehlordnung der Quecksilberatome in der HgBr_2 -Einheit, die zu einer tetraedrischen Verzerrung des $[\text{HgBr}_6]$ -Oktaeders führt. In den Tabellen 4.3.1. und 4.3.2. sind die Korrelationsdiagramme für die HgBr_2 -Molekel mit Quecksilber auf den beiden möglichen statistisch besetzten Lagen angegeben. Die Ableitung kann der Fehlordnung des Quecksilbers allerdings nur bedingt gerecht werden, da durch die Fehlordnung die Zentrosymmetrie der Elementarzelle verloren geht. Die Konsequenz besteht in einer Aufhebung des Alternativverbots. Für jede der beiden nicht äquivalenten, statistisch besetzten Positionen $2k$ und $2t$ ergibt sich scheinbar eine Verdopplung der Zahl der Freiheitsgrade, die jedoch durch den Wegfall der Inversionssymmetrie wieder auf die Hälfte reduziert wird. Die durch die Nichtäquivalenz der beiden Positionen bedingte Frequenzaufspaltung sollte jedoch prinzipiell erhalten bleiben.

Tab. 4.3.1.: Korrelationsdiagramm für

 $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Lage 2k)

Tab. 4.3.2.: Korrelationsdiagramm für

$\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Lage 2t)



Tab. 4.3.3.: Schwingungen von $\text{KHgCl}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und
ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3611 m		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3522 m		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2185 st	$\nu_1 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
2177 w		$\nu_3 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
1619 st		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
442 m		$\nu_4 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
404 st	410 w	$\nu_2 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
372 sh		$\nu_6 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
	324 st	$\nu_1 (\text{HgCl}_2)$
317 m	293 sh	$\nu_5 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
	168 w	Translationen
88 m	85 m	
	42 w	

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

Tab. 4.3.4.: Schwingungen von $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und
ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3595 w		$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$
3500 w		$\nu(\text{OH})_{\text{sym}}$
	2184 st	$\nu_1 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
2177 vw		$\nu_3 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
1617 st		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
422 st		$\nu_4 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
	398 w	$\nu_2 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
338 m		$\nu_6 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
	291 w	$\nu_3 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
236 m	224 sh	$\nu_3 (\text{HgBr}_2)$
	185 st	$\nu_1 (\text{HgBr}_2)$
	135 w	Rotation
118 st		$\nu_7 (\text{Hg}(\text{CN})_2)$
71 m	71 m	Translation

Abkürzungen siehe Tab. 4.2.1.

5. Experimenteller Teil

5.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

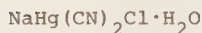
Soweit erhältlich, wurden p.A.-Substanzen der Fa. Merck verwendet.

Darstellung von RbCN und CsCN

Die Alkalicyanide wurden durch stöchiometrische Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit $\text{Ba}(\text{CN})_2$ in CO_2 -freiem Wasser erhalten. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt einmal umkristallisiert (97).

5.2. Darstellung von Dicyanomonoalogenomercuraten

5.2.1. Natriumverbindungen



3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (12 mmol) und 1,4 g NaCl (24 mmol) wurden in 60 ml Wasser klar gelöst. Die Verbindung kristallisierte im Exsikkator über CaCl_2 in durchscheidenden, langen Nadeln aus. Bei einer stöchiometrischen Umsetzung der beiden binären Ausgangsverbindungen fiel aufgrund der Löslichkeitsverhältnisse ein mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ verunreinigtes Produkt an. Die günstigsten Darstellungsbedingungen ergaben sich bei dem oben angegebenen molaren Verhältnis von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zu NaCl von 1:2. Hier kristallisierte erst in den späteren Fraktionen überschüssiges NaCl mit aus. Bis zu einem Konzentrationsverhältnis von 1:10 konnte in diesem System das Auftreten keiner

weiteren Verbindung beobachtet werden.

Auf den Guinieraufnahmen der durch Verdunstung dargestellten Kristalle waren zahlreiche Linien verwaschen abgebildet. Bei der Anfertigung von Einkristallaufnahmen (Drehachse $[010]$) zeigten die Reflexe der höheren Schichtlinien eine ausgeprägte Unschärfe längs c' , was auf eine Stapelfehlordnung bei diesen Kristallen hindeutete. Es wurde deshalb versucht, durch eine Verlangsamung des Kristallisationsprozesses, geordnete Kristalle zu erhalten. Dazu wurde eine heiß gesättigte Lösung im Dewar mit ca. $0,5^\circ$ pro Stunde abgekühlt. Diese Kristalle wiesen eine deutlich geringere Fehlordnung auf, so daß dieser Weg erfolgversprechend schien. Für eine Messung am Diffraktometer war die Qualität der Kristalle aber immer noch zu schlecht.

Eine weitere Verlangsamung des Kristallwachstums stieß auf apparative Schwierigkeiten, vor allem weil Schwankungen in der Abkühlungskurve vermieden werden mußten. Um auch über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, daß der Oswald-Miers-Bereich nicht mehr verlassen wird, war die Thermostatisierung des Kristallisationsgefäßes eine unumgängliche Notwendigkeit. Zusätzlich sollte der diffusionskontrollierte Substanztransport an die Kristalloberfläche durch "Rühren" unterstützt werden. Dazu wurde eine Apparatur entworfen, die in Abb. 5.1. skizziert ist. In dem, durch den Heizmantel erwärmten Bereich A und in dem gekühlten Bereich B liegt eine, bei der jeweiligen Temperatur gesättigte und damit bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlich konzentrierte Lösung

vor. Bei festgehaltener Temperatur bei B, kann durch Erhöhen der Temperatur bei A, das spezifische Gewicht der Lösung A so weit gesenkt werden, daß die Lösung nach oben steigt. Bei der Abkühlung am Kühlfinger kommt es zur Überschreitung der Sättigungskonzentration, Eintritt in den Oswald-Miers-Bereich und damit zum Wachstum auf vorgelegte Kristallkeime.

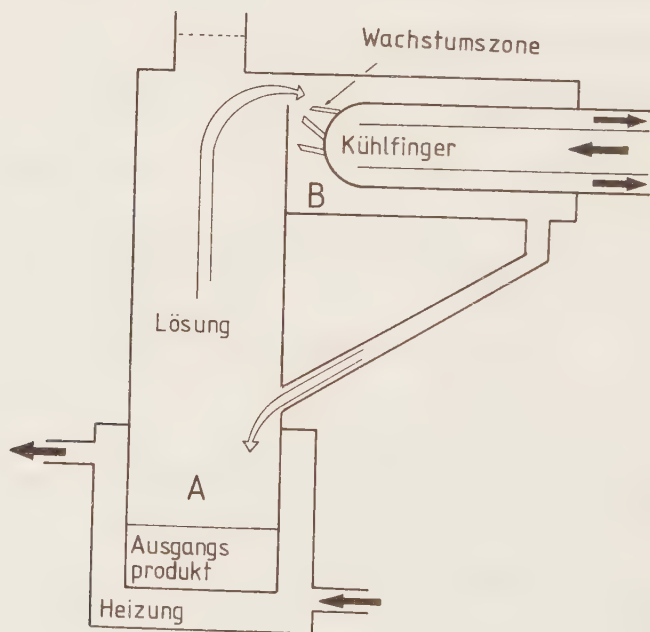


Abb. 5.1.: Kristallisationsgefäß zur Züchtung von Einkristallen bei kontrollierter Wachstumsrate

Eine Einschränkung für den Einsatz dieses Geräts kann von einem sehr großen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bedingt werden, so daß durch eine Temperaturerhöhung bei A die Zunahme des spezifischen Gewichts der Lösung, aufgrund der besseren Löslichkeit, nicht mehr durch die Abnahme der Dichte durch Wärmeausdehnung übertroffen wird.

Beim $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (und bei Versuchen mit anderen Verbindungen) traten die beschriebenen Komplikationen nicht auf, und die Kristallisationsgeschwindigkeit konnte durch eine geeignet gewählte Temperaturdifferenz sehr feinfühlig geregelt werden. Auf diese Weise wurden bei den Temperaturen von 23° (A) und 15° (B) im Laufe von 4 Wochen mehrere ca. 5 mm lange Nadeln erhalten. Bei diesen Kristallen konnte keine Fehlordnung mehr festgestellt werden.

ANALYSE

	Na	Hg	Cl	C	N	H ₂ O
ber. %	7,0	61,0	10,8	7,3	8,5	5,5
gef. %	6,8	59,5	10,8	7,3	8,6	5,8

THERMISCHER ABBAU

Bei 170° gibt die Verbindung ihr Kristallwasser in einem Schritt ab und zerfällt in die binären Komponenten.

$\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{I} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindungen wurden durch Umsetzung von je 12 mMol der binären Ausgangsverbindungen in 60 ml Wasser und Einengen der Lösung durch isotherme Verdunstung erhalten.

Die Bromoverbindung kristallisiert in langen, farblosen Nadeln mit hervorragender Spaltbarkeit in Richtung der Nadelachse.

Die Iodoverbindung kristallisiert in langgestreckten, schwach gelben Kristallplatten. Die Kristalle neigen stark zur Verzwillingung.

ANALYSE $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Na	Hg	Br	C	N	H_2O
ber. %	5,9	51,2	20,4	6,1	7,6	9,2
gef. %	5,7	51,1	20,4	5,9	7,4	8,9

ANALYSE $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{I} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

	Na	Hg	I	C	N	H_2O
ber. %	5,2	45,7	28,9	5,5	6,4	8,2
gef. %	5,3	45,6	28,8	5,3	6,2	8,0

THERMISCHER ABBAU

Die Verbindungen geben in zwei Stufen je ein Mol Kristallwasser ab (Bromoverb.: 125° und 143°; Iodoverbr.: 112° und 130°) und gehen in die binären Ausgangskomponenten

über. Das Abfangen der, einem Monohydrat entsprechenden Zwischenstufe, war bei keiner der beiden Verbindungen möglich.

5.2.2. Kaliumverbindungen

KHg(CN)₂Cl

KHg(CN)₂Cl·H₂O wurde bei 150° in der Trockenpistole entwässert. Es bleibt ein stark hygroskopisches, weißes Pulver von KHg(CN)₂Cl zurück. Ansätze in absolutem Methanol, wie beim RbHg(CN)₂Cl führten zu keiner Umsetzung.

ANALYSE

	Hg	K	Cl	C	N
ber. %	61,3	11,8	10,8	7,1	8,2
gef. %	60,5	11,5	10,7	7,3	8,5

THERMISCHER ABBAU

Die Verbindung zerfällt bei 327° unter Gasentwicklung in ein schwarzes, voluminöses Zersetzungsprodukt.

KHg(CN)₂Cl·H₂O

3,0 g Hg(CN)₂ und 0,9 g KCl (je 12 mmol) wurden in 75 ml Wasser gelöst und im Exsiccator über CaCl₂ eingeengt. Die Verbindung kristallisiert in dünnen, farblosen, verwachsenen und luftstabilen Kristallen aus. Um Kristalle geeigneter Größe zu erhalten, wurde eine heiß gesättigte Lösung um ca.

1° pro Stunde im Dewar gleichmäßig abgekühlt.

ANALYSE

	Hg	K	Cl	C	N	H ₂ O
ber. %	58,1	11,3	10,3	8,1	8,1	5,8
gef. %	57,8	10,9	10,2	7,2	7,6	5,1

THERMISCHER ABBAU

$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ gibt das Kristallwasser bei 115° in einem Schritt ab und geht in $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ über.

$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Je 12 mMol KBr und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ wurden in 60 ml Wasser umgesetzt. Die Verbindung kristallisiert in durchsichtigen, dünnen Plättchen aus. Die getrockneten Kristalle wiesen unter dem Mikroskop deutliche Verwitterungserscheinungen auf. Es wurden deshalb frisch abfiltrierte Kristalle mit der anhaftenden Mutterlauge zu einer Paste verrieben und, zwischen Klebestreifen eingeschlossen, auf der Guinierkamera untersucht (ohne Vakuum). Die erhaltene Aufnahme zeigte keine Linien des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br}$. Mit derselben Probe wurde nach Entfernen der Umhüllung unmittelbar darauf eine zweite Aufnahme angefertigt. Die Reflexe konnten nun fast alle dem wasserfreien Komplex zugeordnet werden, während von dem Hydrat nur noch die stärksten Linien schwach abgebildet waren.

ANALYSE

Wegen der leichten Wasserabgabe wurde auf die direkte Analyse des Hydrats verzichtet und ein zwei Tage über P_2O_5 getrocknetes Produkt analysiert. Die erhaltenen Werte standen in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie $KHg(CN)_2Br$.

ANALYSE (für $KHg(CN)_2Br$)

	K	Hg	Br	C	N
ber. %	10,5	54,0	21,5	6,5	7,5
gef. %	10,3	53,7	21,6	6,4	7,2

5.2.3. Rubidiumverbindungen

$RbHg(CN)_2Cl$

Je 12 mmol der binären Ausgangsverbindungen wurden in 200 ml absolutem Methanol gelöst. Beim Eindunsten der Lösung kristallisieren durchsichtige, lange Nadeln der angegebenen Zusammensetzung aus, die an der Luft im Laufe mehrerer Tage in das Monohydrat übergehen. Die Verbindung kann auch analog dem $KHg(CN)_2Cl$ durch thermisches Entwässern des Monohydrats dargestellt werden.

ANALYSE

	Rb	Hg	Cl	C	N
ber. %	22,9	53,7	9,5	6,4	7,5
gef. %	22,0	53,0	9,4	6,1	7,0

RbHg(CN)₂Cl·0,75 H₂O

3 g Hg(CN)₂ und 1,45 g RbCl wurden in 60 ml Wasser gelöst. Beim isothermen Verdunsten der Lösung kristallisierte die Verbindung in langen durchsichtigen Platten aus.

ANALYSE

	Rb	Hg	Cl	C	N	H ₂ O
ber. %	22,1	51,8	9,2	6,2	7,2	3,5
gef. %	22,4	51,9	8,9	5,9	6,8	3,1

THERMISCHER ABBAU

Bei 105° gibt die Verbindung ihr Kristallwasser in einem Schritt ab und geht in RbHg(CN)₂Cl über.

RbHg(CN)₂Cl·H₂O

3 g Hg(CN)₂ (12 mMol) und 2,9 g RbCl (24 mMol) wurden in 60 ml Wasser klar gelöst. Beim isothermen Verdunsten der Lösung kristallisierte das Monohydrat in langen durchsichtigen Nadeln aus. Aus einem stöchiometrischen Ansatz der beiden binären Ausgangssubstanzen konnte das Monohydrat nicht erhalten werden (vgl. RbHg(CN)₂Cl·0,75 H₂O).

ANALYSE

	Rb	Hg	Cl	C	N	H ₂ O
ber. %	21,8	51,2	9,1	6,1	7,2	4,6
gef. %	21,0	50,0	8,7	5,9	6,9	4,3

THERMISCHER ABBAU

Die Verbindung gibt bei 115° ihr Kristallwasser in einem Schritt ab und geht in $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ über. Hinweise auf das intermediäre Auftreten von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot 0,75 \text{ H}_2\text{O}$ konnten aus den TGA/DTA-Messungen nicht erhalten werden.

$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung und Untersuchung der Verbindung erfolgte analog dem beim Kaliumsalz beschriebenen Verfahren. Wegen der dabei ebenfalls beobachteten Instabilität der Substanz wurde auch hier das Hydrat vor der Analyse entwässert.

ANALYSE (für $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Br}$)

	Rb	Hg	Br	C	N
ber. %	20,4	48,0	19,1	5,7	6,7
gef. %	20,1	48,2	19,0	5,5	6,5

5.2.4. Ammoniumverbindungen

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch Umsetzung der binären Ausgangskomponenten in wäßriger Lösung und durch isothermes Verdunsten des Lösungsmittels.

Es kamen folgende Substanzmengen im molaren Verhältnis 1:1 zum Ansatz:

$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}$: 3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 0,64 g NH_4Cl
 $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Br}$: 3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 1,18 g NH_4Br
 $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}$: 3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 1,74 g NH_4I
 $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}$: 3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 0,92 g NH_4SCN

Die Verbindungen kristallisieren als lange, farblose Nadeln. Die Iodoverbindung fiel als ein mit rotem HgI_2 verunreinigtes Produkt an. Der Grund für die Verunreinigung dürfte im intermediär in der Lösung gebildeten NH_4CN zu suchen sein, das bereits bei 36° zerfällt und so der Umsetzung entzogen wird. Unter dem Mikroskop konnte die Verunreinigung mechanisch abgetrennt werden.

ANALYSE $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

	Hg	Cl	C	N	H
ber. %	65,5	11,6	7,8	13,7	1,3
gef. %	65,3	11,5	7,7	13,4	1,2

ANALYSE $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Br}$

	Hg	Br	C	N	H
ber. %	57,2	22,8	6,9	12,0	1,2
gef. %	57,1	22,5	6,8	12,0	1,0

ANALYSE $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}$

	Hg	I	C	N	H
ber. %	50,5	31,9	6,0	10,6	1,0
gef. %	51,0	32,0	5,8	10,3	1,0

ANALYSE $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}$

	Hg	C	N	H
ber. %	61,0	11,0	17,0	1,2
gef. %	59,8	10,9	17,0	1,1

THERMISCHER ABBAU

Beim Erhitzen sublimiert das Ammoniumhalogenid ab und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bleibt als Rückstand.

Zerfallstemperaturen:

$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}$: 108°

$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Br}$: 112°

$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}$: 93°

$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}$: 134°

5.3. Darstellung von Monocyanodihalogenomercuraten

5.3.1. Kaliumverbindungen

$\text{KHgCl}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

3,3 g HgCl_2 und 0,78 g KCN (je 12 mmol) wurden in 75 ml heißem Wasser gelöst und im Exsiccator über CaCl_2 auf ein Viertel des Volumens eingeengt. Man erhielt ein weißes, feinkristallines Pulver. Der Grund für die Ausbildung dieser Stöchiometrie in Konkurrenz zum $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in der geringen Löslichkeit des Dihalogenokomplexes in Wasser zu suchen. Eine Abweichung von den angegebenen molaren Konzentrationen führt zu Produkten, die mit Ausgangssubstanz, bzw.

Dicyanohalogenomercurat verunreinigt sind. Zum thermischen- und Kristallisationsverhalten siehe $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

ANALYSE

	Hg	K	Cl	C	N	H ₂ O
ber. %	56,6	11,0	20,0	3,4	4,0	5,1
gef. %	56,3	11,2	19,2	3,4	3,9	4,6

$\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung der Verbindung erfolgte analog dem $\text{KHgCl}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die durch isotherme Verdunstung erhaltenen Kristallite waren für Einkristalluntersuchungen zu klein. Auch bei langsamem Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung fiel die Verbindung nur als feinkristallines Pulver an. Versuche, durch Variation des Lösungsmittels (Methanol, Ethanol, Acetonitril), geeignete Kristalle zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl, da es dabei zur Umsetzung zu der Dicyanoverbindung kam. Der Einsatz der beim $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ beschriebenen Apparatur führte auch zu keinem Erfolg. Kleine Kristalle bildeten sich im Laufe von zwei Monaten im Bodensatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung. Unter dem Mikroskop konnten sie von dem Rohprodukt getrennt werden.

ANALYSE

	Hg	K	Br	C	N	H ₂ O
ber. %	45,2	8,8	36,0	2,7	3,2	4,0
gef. %	45,7	8,5	36,8	3,1	3,3	3,7

THERMISCHER ABBAU

Die Verbindungen $\text{KHgCl}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ geben zwischen 120° bzw. 130° unter Zersetzung ihr Kristallwasser ab.

5.3.2. Versuche zur Darstellung weiterer Monocyanodihalogenuomercurate

Um weitere Verbindungen der Stöchiometrie AHgX_2CN ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) darzustellen, wurden Umsetzungen zwischen $\text{AX}/\text{Hg}(\text{CN})_2$ und ACN/HgX_2 in wäßriger und methanolischer Lösung durchgeführt. Außer im Fall der beschriebenen Kaliumverbindungen, wurden die entsprechenden Dicyanomohalogenoverbindungen erhalten. Bei der Umsetzung von CsCN mit HgCl_2 entstand CsHgCl_3 .

5.4. Analysenmethoden

Quecksilber

Die Verbindungen wurden mit heißer Essigsäure aufgeschlossen und das Cyanid als HCN verkocht. Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgte gravimetrisch durch Fällern als HgS .

Halogene

Nach dem Abtrennen des Quecksilbers wurde überschüssiges H_2S verkocht und der Halogengehalt durch Titration mit Silbernitrat bestimmt. Die Titration wurde mit einem Potentiographen E 336 und einer automatischen Burette E 436 der Fa. METHROHM, Herisau, durchgeführt.

Alkalimetalle

Der Alkaligehalt wurde an einem Flammenphotometer der Fa. EPPENDORF, Hamburg, durch Vergleich mit eingestellten Lösungen bestimmt.

Stickstoff und Kohlenstoff *)

Die Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts erfolgte nach den Methoden der Mikroanalyse.

Wasser

Der Wassergehalt wurde durch TGA-Messungen bestimmt.

5.5. Dichtebestimmung

Die Dichte der kristallinen Verbindungen wurde mit jeweils etwa 150 mg Substanz in einem Pyknometer von 3 cm³ Inhalt mit n-Heptan als flüssiger Phase bestimmt. Um Verfälschungen durch anhaftende Luftblasen zu vermeiden, wurden die Substanzen in das bereits halb gefüllte Pyknometer eingebracht und anschließend das n-Heptan im Ultraschallbad entgast. Die Dichte berechnet sich nach folgender Gleichung

$$d_{kr} = d_{fl} \frac{m_{kr}}{m_{kr} + (m_1 - m_2)}$$

*) Für die Anfertigung der Analysen danke ich
Herrn L. Bzirsky

d_{kr}	=	Dichte der Kristalle
d_{fl}	=	Dichte von n-Heptan ($0,6836 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C)
m_{kr}	=	Masse der Kristalle
m_1	=	Masse (Pyknometer + Heptan)
m_2	=	Masse (Pyknometer + Heptan + Kristalle)

5.6. Thermoanalytische Untersuchungen *)

Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten wurden an einem SIMULTAN-THERMO-ANALYZER, Modell 429 der Fa. NETZSCH, Selb, durchgeführt.

5.7. Schwingungsspektren **)

Die Proben wurden als KBr- bzw. Polyethylen-Preßlinge vermessen.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer 621 der Fa. PERKIN-ELMER aufgenommen.

Die Vermessung der FIR-Spektren erfolgte an einem Fourier-Spektrometer FIR 30 der Fa. POLYTEC.

Die Aufnahme der Ramanspektren im Bereich 500 cm^{-1} bis 15 cm^{-1} erfolgte am Raman-Spektrometer 82 der Fa. CARY, das mit einem Kryptonionenlaser der Fa. SPECTRA PHYSICS, Modell 165 betrieben wurde.

*) Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn F. Sauermann.

***) Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn B. O'Brien.

5.8. Röntgenographische Untersuchungen

5.8.1. Pulveraufnahmen ^{*)}

Pulveraufnahmen zur Charakterisierung der Verbindungen und zur Identifizierung von Gemischen wurden unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (154,18 pm) an einer Guinier-de-Wolff II-Kamera der Fa. NONIUS hergestellt. Für Präzisions-Gitterkonstanten-Bestimmungen diente auch eine Guinier System 600 Kamera der Fa. HUBER. Als Eichsubstanz zur Standardisierung der Meßwerte wurde $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. MERCK) benutzt. Die Vermessung der Aufnahmen erfolgte mit einem Guinier-Viewer der Fa. NONIUS, die Reflexintensitäten wurden mit einem Registrierphotometer der Fa. SIEMENS bestimmt.

5.8.2. Einkristallaufnahmen

Die Einkristallaufnahmen wurden an Weissenberg-Kameras der Fa. NONIUS und der Fa. STOE ($\text{CuK}\alpha$) und am Explorer der Fa. STOE ($\text{MoK}\alpha$) angefertigt. Als Hochspannungsgeneratoren dienten die Kristalloflex 2 bzw. 4 der Fa. SIEMENS. Die Aufnahmen wurden nach den üblichen Verfahren ausgewertet (98, 99).

5.8.3. Diffraktometermessungen ^{**)}

Die Reflexintensitäten für einen dreidimensionalen Datensatz wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer

^{*)} Für die Anfertigung der Guinieraufnahmen danke ich Herrn H. Ludwig.

^{**)} Für die Durchführung der Messungen danke ich den Herren Dr. G. Liehr und Dr. H. Rotter.

PW 1100 der Fa. PHILIPS gemessen, das durch einen Prozeß-rechner gesteuert wurde. Die Messung erfolgte im ω -Scan-Modus unter Verwendung graphit-monochromatisierter Strahlung. Der Peak innerhalb des Scan-Bereichs wurde in Schritten von $0,01^\circ$ durchlaufen. Die Einzelintensitäten wurden aufsummiert. Der Untergrund wurde jeweils rechts und links vom Reflex mit der halben Meßzeit stationär gemessen. Nach 60 Minuten Meßzeit wurden drei Standardreflexe gemessen. Durch Zentrierung dieser Reflexe wurde die Orientierungsmatrix des Diffraktometers neu bestimmt. Die Intensitäten dienten bei der Auswertung zur Korrektur bei eventueller Zersetzung des verwendeten Kristalls. Eine Korrektur der Daten auf Stanz- und Lesefehler des als Datenträger verwendeten Lochstreifens und eine LPG-Korrektur wurden vorgenommen.

5.9. Durchführung der Berechnungen ^{*)}

Für die Berechnungen stand am Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg der Dreifachprozessor TR 440 der Fa. COMPUTERGESELLSCHAFT KONSTANZ zur Verfügung. Ein Plotter Typ 122 der Fa. BENSON erstellte im Off-Line-Betrieb die Zeichnungen.

*) Für die Überlassung der Programme danke ich den genannten Autoren.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit, für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen und für das Entgegenkommen bei der Bewältigung der Tücken des Lochstreifenlesers.

Die Strukturbestimmungen wurden mit dem Programm SHELX-76 (84, 100, 77) durchgeführt. Die in diesem Zusammenhang verwendeten Begriffe sind wie folgt definiert:

konventioneller R-Wert

$$R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$$

gewichteter Wert

$$R_w = \sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{1/2} |F_o|$$

Wichtung

$$w \sim (\sigma_F^2 + 10^{-5} F^2)^{-1}$$

Extinktionskorrektur

$$F_{\text{kor}} = F_{\text{ber}} (1 - \mu F^2 / \sin \theta)$$

Temperaturfaktor

$$\exp -2 \pi^2 / \lambda^2 (a^{*2} u_{11}^2 h^2 + b^{*2} u_{22}^2 k^2 + c^{*2} u_{33}^2 l^2 + 2a^* b^* u_{12} h k + 2a^* c^* u_{13} h l + 2b^* c^* u_{23} k l)$$

Bei Atomen auf speziellen Lagen wurden die symmetriebedingten Einschränkungen für die Werte von u_{ii} und u_{ij} berücksichtigt (101).

Verwendete Programme:

1. Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen (102).
2. Programm LAZY PULVERIX zur Berechnung von Pulveraufnahmen (79).
3. Programm ECON zur Berechnung der effektiven Koordinationszahl (81).
4. Programm LSTREIF zur Korrektur der Diffraktometerdaten (103).
5. Programm SHELX-76 zur Strukturbestimmung (84).
6. Programm ORTEP zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen (104).
7. Programm DISTANG zur Berechnung von Abständen und Winkeln (105).

Die genannten Programme wurden von Dr. W. Kehr an der Rechenanlage TR 440 installiert (106).

6. Guinieraufnahmen

Tab. 6.1.: Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{NaHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
1	0,00693	0,00704	0 0 2	925,76	ss
2	0,01128	0,01132	1 0 2	725,90	vw
3	0,02414	0,02417	2 0 2	496,14	w
4	0,02813	0,02815	0 0 4	459,63	m
5	0,03353	0,03332	2 1 0	421,00	m
6	0,03505	0,03508	2 1 1	411,79	m
7	0,04043	0,04035	2 1 2	383,37	m
8	0,04521	0,04528	2 0 4	362,56	vw
9	0,04926	0,04915	2 1 3	347,32	w
10	0,06147	0,06146	2 1 4	310,94	w
11	0,06327	0,06333	0 0 6	306,47	w
12	0,06640	0,06650	0 2 1	299,17	m
13	0,06788	0,06761	1 0 6	295,90	w
14	0,06882	0,06852	4 0 0	293,86	m
15	0,07225	0,07178	0 2 2	286,81	w
16	0,07563	0,07556	4 0 2	280,31	w
17	0,08047	0,08046	2 0 6	271,75	w
18	0,08457	0,08471	4 1 0	265,08	vw
19	0,09676	0,09665	2 1 6	247,83	m
20	0,10873	0,10872	0 2 5	233,79	w
21	0,11415	0,11410	5 0 2	228,17	w
22	0,11675	0,11687	1 0 8	225,62	w
23	0,13202	0,13185	4 0 6	212,17	m
24	0,13491	0,13503	4 2 1	209,88	w

usw. (Abkürzungen s. Tab. 4.2.1.)

Tab. 6.2.: Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
1	0,00885	0,00880	0 2 0	819,59	ss
2	0,01583	0,01569	0 2 1	612,70	w
3	0,02772	0,02758	0 0 2	463,02	m
4	0,03544	0,03519	0 4 0	409,50	m
5	0,03672	0,03637	0 2 2	402,27	s
6	0,03968	0,03966	1 1 0	387,02	s
7	0,05733	0,05725	1 3 0	321,97	w
8	0,06306	0,06276	0 4 2	306,99	w
9	0,06437	0,06415	1 3 1	303,84	w
10	0,06745	0,06724	1 1 2	296,83	ss
11	0,07120	0,07084	0 2 3	288,90	vw
12	0,07950	0,07917	0 6 0	273,41	w
13	0,08494	0,08483	1 3 2	264,52	s
14	0,09248	0,09244	1 5 0	253,49	m
15	0,10188	0,10171	1 1 3	241,52	w
16	0,10687	0,10675	0 6 2	235,81	m
17	0,11053	0,11030	0 0 4	231,88	w
18	0,11963	0,11930	1 5 2	222,88	m
19	0,14119	0,14121	0 8 0	205,16	w
20	0,14547	0,14549	0 4 4	202,12	m
21	0,14990	0,14984	2 0 0	199,11	m
22	0,15895	0,15864	2 2 0	193,36	w
23	0,16844	0,16832	0 8 2	187,83	m
24	0,17317	0,17280	1 7 2	185,25	m

usw. (Abkürzungen s. Tab. 4.2.1.)

Tab. 6.3.: Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{KHg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
1	0,00658	0,00669	0 0 2	950,51	ss
2	0,02672	0,02675	0 0 4	471,60	m
3	0,02950	0,02954	2 0 0	448,83	w
4	0,03112	0,03121	2 0 1	437,02	vw
5	0,03493	0,03503	0 1 1	412,50	m
6	0,03611	0,03623	2 0 2	405,66	m
7	0,04441	0,04459	2 0 3	365,80	vw
8	0,04831	0,04840	0 1 3	350,74	w
9	0,05610	0,05629	2 0 4	325,47	w
10	0,06005	0,06018	0 0 6	314,58	w
11	0,06287	0,06289	2 1 0	307,46	vw
12	0,06446	0,06457	2 1 1	303,63	ss
13	0,06943	0,06958	2 1 2	292,56	vw
14	0,07322	0,07315	3 0 2	284,90	vw
15	0,07513	0,07514	0 1 5	281,25	w
16	0,07792	0,07794	2 1 3	276,17	m
17	0,08226	0,08253	1 1 5	268,79	vw
18	0,08954	0,08964	2 1 4	257,62	w
19	0,10131	0,10149	3 1 1	242,19	vw
20	0,10456	0,10468	2 1 5	238,41	s
21	0,10690	0,10698	0 0 8	235,78	vw
22	0,11522	0,11526	0 1 7	227,11	w
23	0,11799	0,11816	4 0 0	224,43	w
24	0,11968	0,11983	4 0 1	222,83	vw

usw. (Abkürzungen s. Tab. 4.2.1.)

Tab. 6.4.: Auswertung der Guinieraufnahme von



Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
1	0,00683	0,00655	0 2 0	932,25	s
2	0,01459	0,01415	0 2 1	637,59	vw
3	0,02665	0,02620	0 4 0	471,86	s
4	0,03077	0,03038	0 0 2	439,12	w
5	0,03236	0,03205	1 1 0	428,19	m
6	0,03410	0,03379	0 4 1	417,09	w
7	0,03705	0,03693	0 2 2	400,18	s
8	0,03975	0,03965	1 1 1	386,32	w
9	0,04530	0,04515	1 3 0	361,92	m
10	0,05280	0,05275	1 3 1	335,22	w
11	0,05662	0,05658	0 4 2	323,69	w
12	0,05893	0,05895	0 6 0	317,29	w
13	0,06251	0,06243	1 1 2	308,08	ss
14	0,06664	0,06654	0 6 1	298,37	w
15	0,07157	0,07135	1 5 0	287,93	w
16	0,07575	0,07553	1 3 2	279,86	m
17	0,07910	0,07895	1 5 1	273,87	w
18	0,08939	0,08933	0 6 2	257,63	m
19	0,10183	0,10173	1 5 2	241,38	s
20	0,10495	0,10480	0 8 0	237,76	w
21	0,11082	0,11065	1 7 0	231,38	m
22	0,11246	0,11239	0 8 1	229,68	w
23	0,11389	0,11351	1 3 3	228,24	w
24	0,11845	0,11824	1 7 1	223,80	w

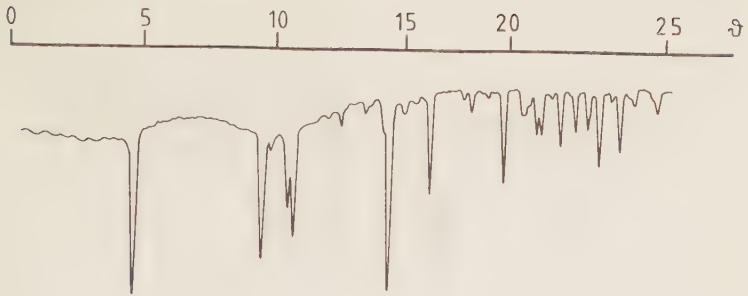
usw. (Abkürzungen s. Tab. 4.2.1.)

Tab. 6.5.: Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{KHgBr}_2\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2\vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
1	0,00198	0,00196	0 1 0	1731,93	m
2	0,00787	0,00786	0 2 0	868,01	s
3	0,01774	0,01767	0 3 0	578,24	w
4	0,02743	0,02735	0 0 1	465,09	w
5	0,02869	0,02868	1 0 0	454,74	w
6	0,03075	0,03065	1 1 0	439,23	m
7	0,03157	0,03142	0 4 0	433,53	m
8	0,03527	0,03521	0 2 1	410,12	m
9	0,04535	0,04503	0 3 1	361,72	vw
10	0,04667	0,04636	1 3 0	356,55	w
11	0,05694	0,05603	1 0 1	322,80	w
12	0,05820	0,05800	1 1 1	319,28	ss
13	0,06038	0,06010	1 4 0	313,48	w
14	0,06399	0,06389	1 2 1	304,49	w
15	0,07099	0,07070	0 6 0	289,08	m
16	0,07394	0,07371	1 3 1	283,26	w
17	0,07661	0,07645	0 5 1	278,29	vw
18	0,08757	0,08746	1 4 1	260,29	vw
19	0,09836	0,09805	0 6 1	245,60	w
20	0,10540	0,10513	1 5 1	237,25	s
21	0,10966	0,10941	0 2 0	232,60	m
22	0,11500	0,11473	2 0 0	227,14	m
23	0,11757	0,11727	0 2 2	224,70	w
24	0,12291	0,12258	2 2 0	219,71	w

usw. (Abkürzungen s. Tab. 4.2.1.)

fotometriert



berechnet

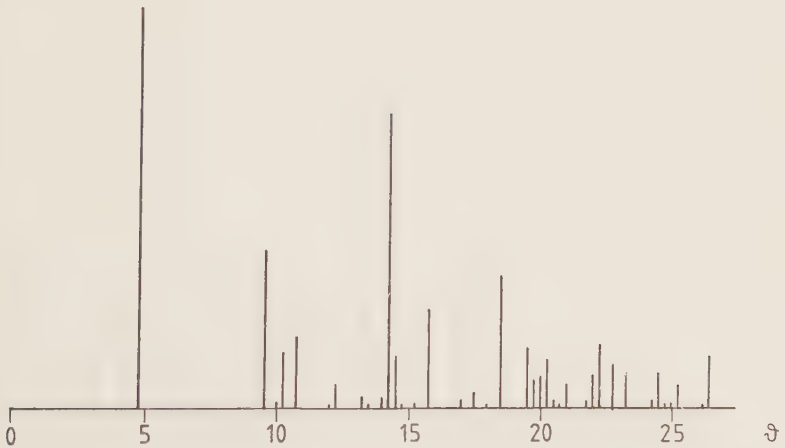
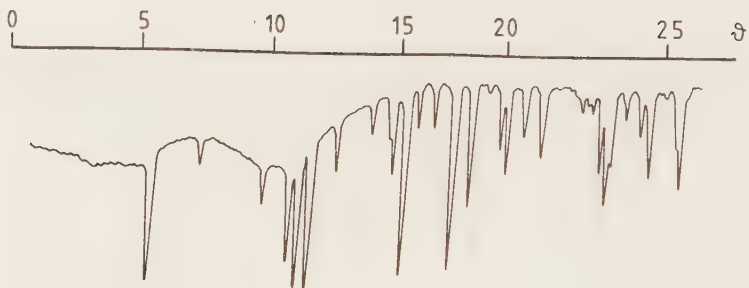


Abb. 6.1.: Guinieraufnahme von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

fotometriert



berechnet

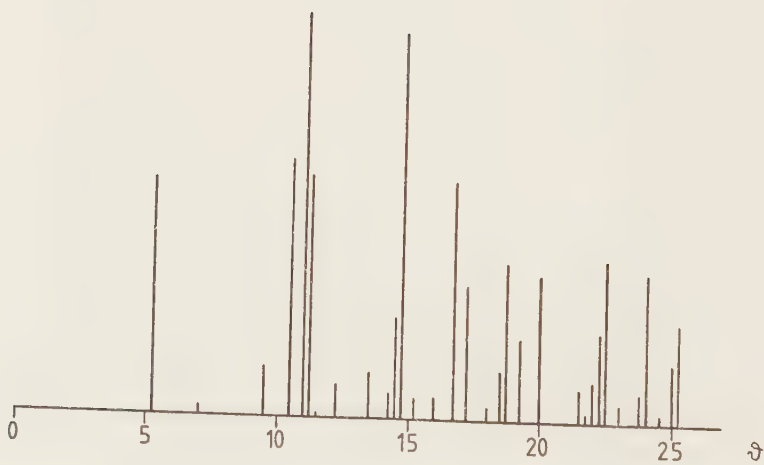
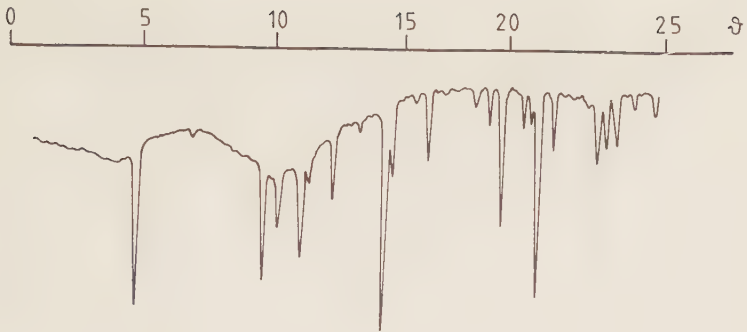


Abb. 6.2.: Guinieraufnahme von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

fotometriert



berechnet

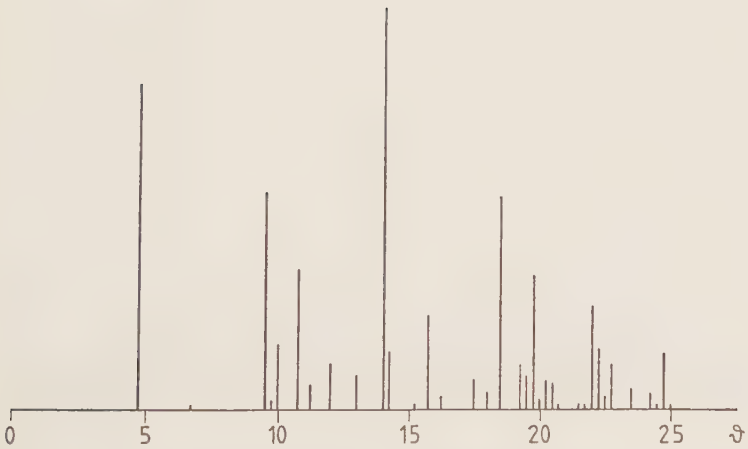
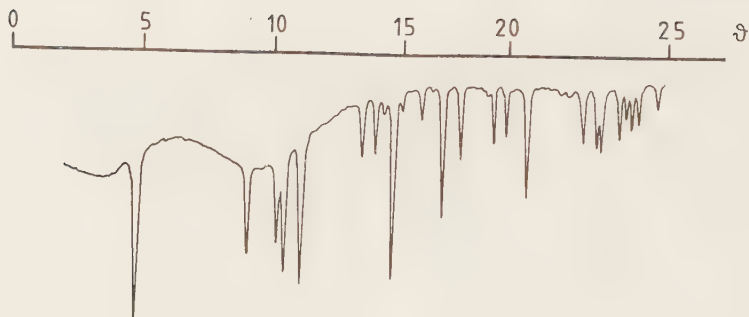


Abb. 6.3.: Guinieraufnahme von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

fotometriert



berechnet

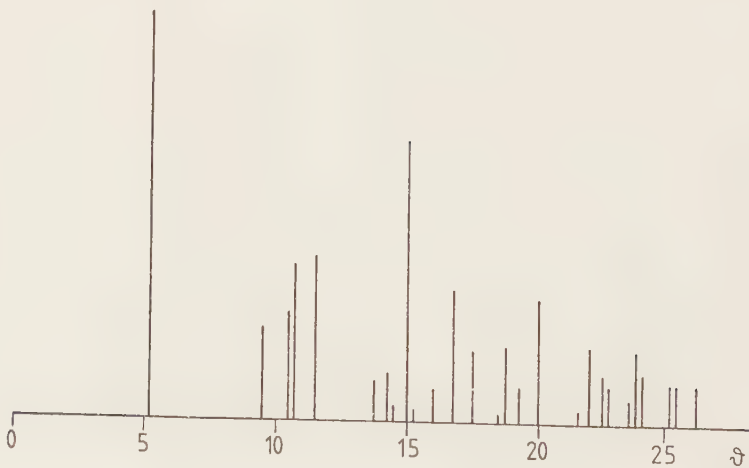
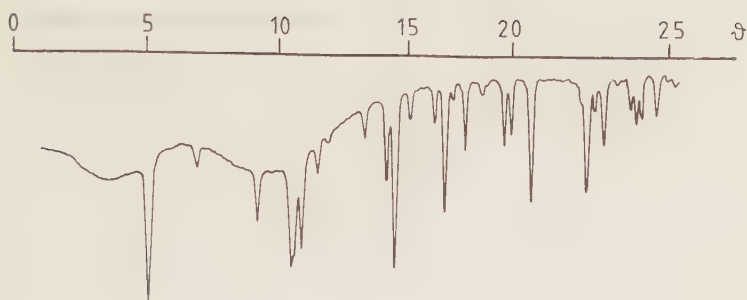


Abb. 6.4.: Guinieraufnahme von $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

fotometriert



berechnet

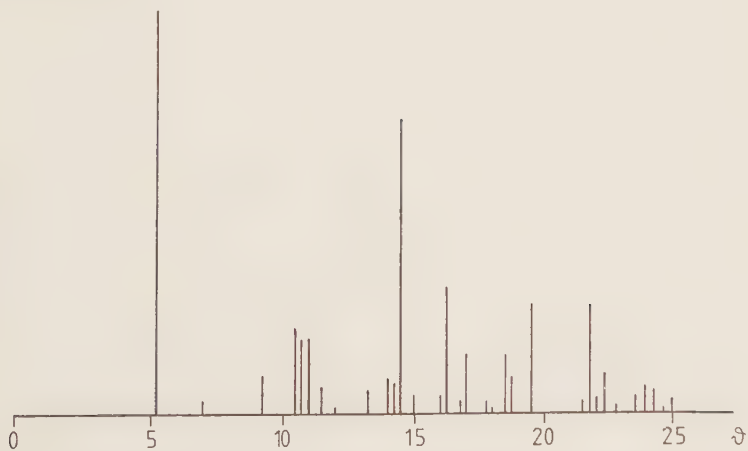
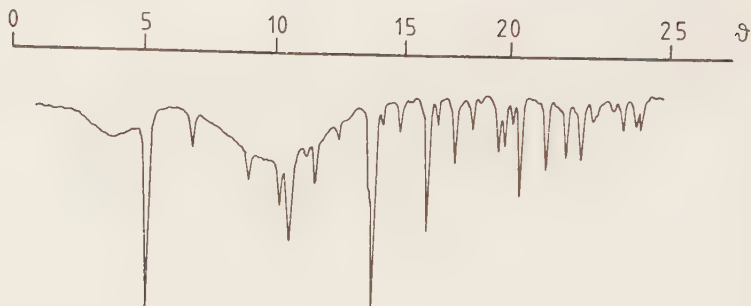


Abb. 6.5.: Guinieraufnahme von $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Br}$

fotometriert



berechnet

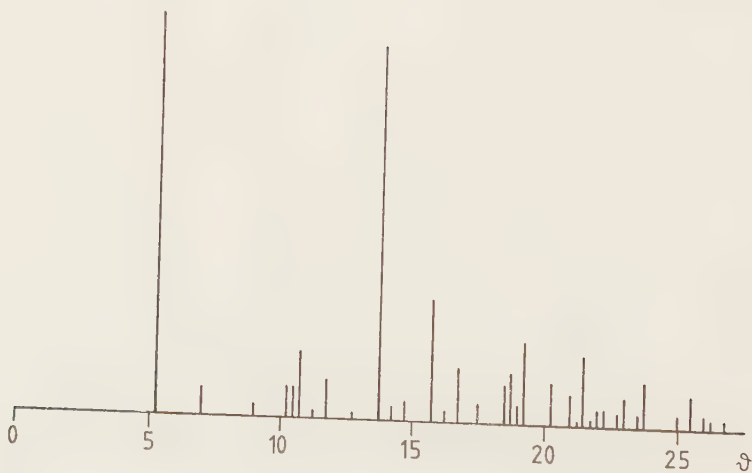
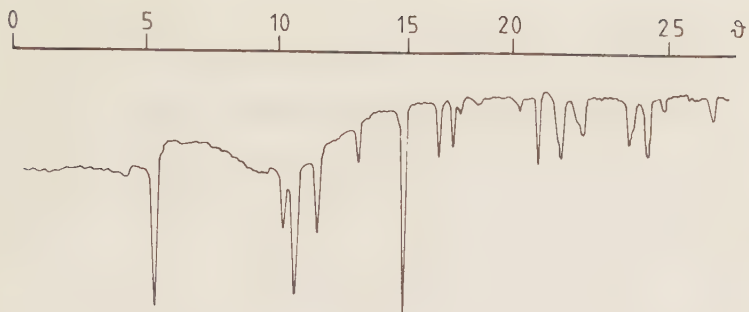


Abb. 6.6.: Guinieraufnahme von $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}$

fotometriert



berechnet

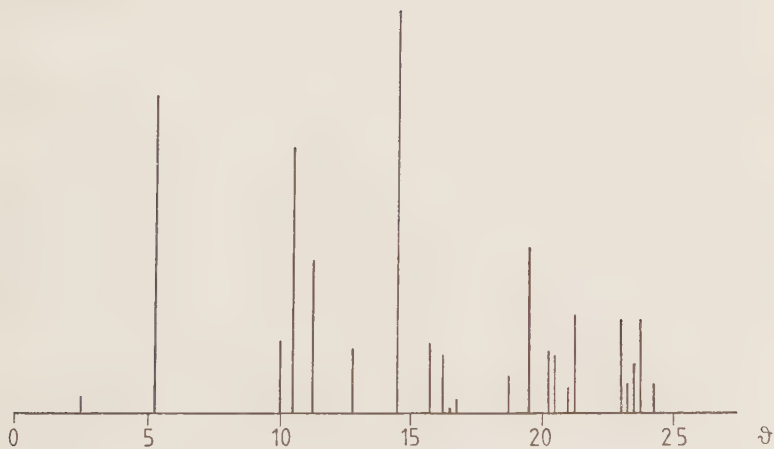


Abb. 6.7.: Guinieraufnahme von $\text{KHgCl}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden präparative, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an gemischten Cyanohalogenomercuraten(II) mit Alkali-kationen durchgeführt.

Es zeigte sich, daß ausschließlich Verbindungen der Stöchiometrie $AHg(CN)_2X$ und $AHgX_2CN$ ($A = \text{Alkali}$; $X = \text{Halogen}$) mit unterschiedlichem Wassergehalt als Festkörper darstellbar sind. Verbindungen der Zusammensetzung $A_2Hg(CN; X)_4$ konnten nicht erhalten werden.

Am Beispiel des $KHgBr_2CN \cdot H_2O$ konnte erstmals die Struktur eines Dihalogenomonocyanomercurats aufgeklärt werden. Es liegen keine $HgBr_2CN$ -Anionen vor, sondern $HgBr_2^-$ und $Hg(CN)_2^-$ Baugruppen neben isolierten K^+ und Br^- -Ionen. Die Hg-Atome sind durch zusätzliche weiter entfernte Br^- -Nachbarn derart umgeben, daß stark gestauchte $[Hg(CN)_2Br_4]$ - bzw. $[HgBr_2Br_4]$ - Oktaeder entstehen. Durch Kantenverknüpfung der Oktaeder werden Schichten der Bauformel $2 \left[Hg(CN)_2Br_{4/4} \right]$ und $2 \left[HgBr_2Br_{4/4} \right]$ gebildet, zwischen die die Kationen und das Kristallwasser eingelagert sind. Das Kaliumion ist von zwei Wassermolekülen, zwei Stickstoff- und fünf Bromatomen umgeben. Der Koordinationspolyeder kann als "tricapped trigonal prism" oder als "mono-capped antiprism" aufgefaßt werden, wobei der letzteren Anschauung vom Standpunkt der Packung verschieden großer Liganden der Vorzug gegeben werden sollte.

Vorausgegangene Arbeiten zeigten, daß die meisten Dicyanohalogenomercurate und Dicyanopseudohalogenomercurate isostrukturell im Strukturtyp des $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ kristallisieren. die strukturchemischen Zusammenhänge konnten geklärt werden durch die Parameterbestimmung am $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ und durch eine qualitative Betrachtung der Wechselwirkungen der einzelnen Bausteine in diesem Strukturtyp. Dabei zeigte sich, daß, durch das Auftreten von N-N-Kontakten, die Ausbildung einer Struktur im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Typ bei kleinem Gegenanion und Gegenkation behindert sein sollte. Es erschien deshalb interessant, die Dicyanohalogenomercurate mit kleinem Anion, z.B. Cl^- bzw. Kation, z.B. Na^+ , die in wasserhaltiger Form kristallisieren, strukturell zu untersuchen.

In den Verbindungen $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen neben kovalenten, annähernd linearen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten und Wassermolekülen isolierte K^+ bzw. Rb^+ - und Cl^- -Ionen vor. Die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppe wird durch vier Chloratome zu einem gestauchten $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ -Oktaeder ergänzt. Die Oktaeder sind untereinander über vier Kanten zu gewellten Schichten der Bauformel $\infty [\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4}]$ verknüpft, wobei aufeinanderfolgende Schichten um eine halbe Translationsperiode gegeneinander verschoben sind. Die Alkaliatome und das Wasser sind zwischen den Schichten eingelagert. Als Koordinationspolyeder für das Rubidium ergibt sich ein "bicapped trigonal prism" der Zusammensetzung $\text{Rb}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_2(\text{NC})_2$. Im Fall der Kaliumverbindung führt die gegenseitige Beeinflussung des Wassers und des Kaliums aufgrund ihres Raumbedarfs zu einer Verzerrung des trigonalen Prismas

und die Zentrierung einer Seite geht verloren, so daß hier eine 2+2+2+1-Koordination für das Kalium gefunden wird.

Eine 2+4-Koordination für das Quecksilber wird auch in der Struktur des $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ gefunden. Die Verknüpfung der stark verzerrten Oktaeder erfolgt auch hier zu Schichten der Zusammensetzung $\infty \left[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4} \right]$. Aufeinanderfolgende Schichten sind aber nur geringfügig gegeneinander verschoben. Als neues Strukturelement im Vergleich zu den anderen Dicyanohalogenomercuraten findet man das Motiv einer zweidimensional dichtesten Kugelpackung, die zu 2/3 aus den terminalen N-Atomen der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppen und zu 1/3 aus Wassermolekülen gebildet wird. Die Natriumionen besetzen in der Kugelpackung 2/3 aller Oktaederlücken. Der Koordinationspolyeder des Natriums kann mit der Formel $\text{Na}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_2$ als verzerrter Oktaeder beschrieben werden.

Begleitend zu den Röntgenstrukturuntersuchungen wurden von den Verbindungen Schwingungsspektren aufgenommen und interpretiert. Die folgende Tabelle gibt die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen wieder.

Tab. 7.1.: Röntgenographisch untersuchte Verbindungen
(Angaben in pm)

Verbindung	a (α)	b (β)	c (γ)	RG	Z
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1178	606	1838	Pbca	8
$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{I} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	986 (88°)	654 (88°)	681 (103°)	$\text{P}\bar{1}$	2
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$	398	1644	923	Cmcm	4
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	897	422	1886	Pnma	4
$\text{KHgCl}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	442	1699	446	Pmmm	2
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br}$	415	1640	943	Cmcm	4
$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	924	434	1858	Pnma	4
$\text{KHgBr}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	455	1738	465	Pmmm	2
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$	404	1686	933	Cmcm	4
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$	1010	835 (97°)	4019	$\text{P}2/\text{c}$	16
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	442	1903	884	Cmcm	4
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Br}$	424	1688	946	Cmcm	4
$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	456	1870	909	Cmcm	4
$\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{Br}$	429	1757	965	Cmcm	4
$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}$	399	1684	941	Cmcm	4
$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Br}$	418	1685	955	Cmcm	4
$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}$	446	1660	974	Cmcm	4
$\text{NH}_4\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}$	440	1936	910	Cmcm	4

8. Literaturverzeichnis

1. G.THIELE, R.BAUER u. D.MESSER,
Naturwissenschaften 61, 215 (1974).
2. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 30B, 19 (1975).
3. G.THIELE u. D.MESSER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 421, 24 (1976).
4. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 32B, 1239 (1977).
5. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 33B, 597 (1978).
6. P.BISCARINI, L.FUSINA, G.NIVELLINI u. G.PELIZZI,
J.Chem.Soc. (Dalton), 1977, 664.
7. W.CLEGG, M.L.BROWN u. L.J.A.WILSON,
Acta Crystallogr. B32, 2905 (1976).
8. W.CLEGG, D.A.GREENHALGH u. B.P.STRAUGHAN,
J.Chem.Soc. (Dalton), 1970, 2591.
9. E.J.HARMSSEN,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 100, 208 (1938).
10. F.H.KRUSE,
Acta Crystallogr. 16, 105 (1965).
11. W.BILTZ,
"Raumchemie der festen Stoffe", Verlag von Leopold Voss,
Leipzig 1934.
12. P.HILFRICH,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1977).

13. C.MAHON u. D.BRITTON,
Inorg.Chem. 10, 2331 (1971).
14. K.KÖHLER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
15. A.W.PÜRZER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).
16. D.GRDENIC,
Ark.Kemi 22, 14 (1950).
17. K.J.FISCHER u. R.S.DRAGO,
Inorg.Chem. 14, 2804 (1975).
18. L.E.ORGEL,
J.Chem.Soc. 1958, 4186.
19. R.S.NYHOLM,
Proc.Chem.Soc. 1961, 273.
20. J.T.R.DUNSMUIR u. A.P.LANE,
J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 4361 (1971).
21. H.F.Mc MURDIE, J.De GROOT, M.MORRIS u. H.E.SWANSON,
J.Res.nat.Bur.Standards A73 (6), 621 (1969).
22. G.GÖRZ,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
23. B.I.PAKHOMOV, P.M.FEDORO, I.M.ALYMOV, I.N.IVANOVA-KORFINI
u. G.K.SEMIN,
Ives.Akad.Nauk.SSSR Ser.Fiz. 39, 2519 (1975).
24. G.PEZZEI,
Privatmitteilung.
25. K.BRODERSEN, K.P.JENSEN u. G.THIELE,
Z.Naturforsch. 35b, 259 (1980).

26. A.WEISS u. K.DAMM,
Z.Naturforsch. 10b, 82 (1954).
27. D.V.NINKOVIC,
Bull.Inst.Nuclear.Sci. "Boris Kidrich", 7, 81 (1957).
28. K.SAGISAWA, K.KITAHAMA, H.KIRIYAMA u. R.KIRIYAMA,
Acta Crystallogr. B30, 1603 (1974).
29. R.M.BARR u. M.GOLDSTEIN,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 10, 33 (1974).
30. C.J.MAC GILLAVRY, J.H.De WILDE u. J.M.BIJVOET,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 100, 212 (1938).
31. R.W.G. WYCKOFF,
Crystal Structures Vol. 3, 2nd Edit., Interscience
Publishers Inc., New York, London, Sydney S. 557.
32. R.KIRIYAMA u. H.IBAMOTO,
Bull.Chem.Soc. Japan, 27, 317 (1954).
33. V.A.GERKEN u. V.J.PAKHOMOV,
Z.strukturnoi Chim. 10(4), 653 (1969).
34. W.RÜDORFF u. K.BRODERSEN,
Z.Anorg.Allg.Chem. 274, 323 (1953).
35. V.M.PADMANABHAN u. V.S.YADAVA,
Acta Crystallogr. B25, 647 (1969).
36. N.KRAUZMAN u. M.KRAUZMAN,
Spectrochim. Acta 29A, 997 (1973).
37. L.NYQUIST u. G.JOHANSON,
Acta Chem.Scand. 25, 1615 (1971).
38. J.G.WHITE,
Acta Crystallogr. 16, 397 (1963).

39. R.BAUER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
40. G.JANDER u. G.GRÜTTNER,
Ber. 81, 114 (1948).
41. H.GROSSMANN,
Ber. 26, 1600 (1903).
42. R.A.PENNEMAN u. L.H.JONES,
J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 19 (1961).
43. L.D.C.BOK u. J.G.LEIPOLDT,
Z.Anorg.Allg.Chem. 344, 86 (1966).
44. L.D.C.BOK, J.G.LEIPOLDT u. J.L.MYBURGH,
J.S.African Chem.Inst. 20, 197 (1967).
45. R.G.DICKINSON,
J.Am.Chem.Soc. 44, 774 (1922).
46. R.G.GOEL, W.P.HENRY u. W.O.IGINI,
Can.J.Chem. 57, 762 (1979).
47. R.POGGIOLE,
Compt.Rend. 23, 762 (1846).
48. D.H.BRETT,
Phil.Mag. 12, 235 (1938).
49. A.K.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
Z.Anorg.Allg.Chem. 336, 66 (1965).
50. R.VARET,
Ann.Chim.Phys. 8, 240 (1896).
51. A.K.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
J.Prakt.Chem. 33, 119 (1968).

52. F.D.ROSSINI, D.D.WAGMAN, W.H.EVANS, S.LEVINE u. I.JAFFE,
Natl.Bur-Std. [U.S.] 500, 477 (1952).
53. S.J.COLMAN, R.A.PENNEMAN, L.H.JONES u. I.K.KRESSIN,
Inorg.Chem. 7, 1174 (1968).
54. A.G.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
Proc.Nat.Acad.Sci.India A33, 461 (1963).
55. P.G.MASLOV,
Zh.Fiz.Khim. 33, 1461 (1959).
56. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Anorg.Allg.Chem. (im Druck)
57. F.PIRRONI u. P.ROSSINI,
Gazz.Chim.Ital., 235, (1936).
58. A.K.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
Z.Anorg.Allg.Chem. 317, 343 (1962).
59. E.RUPP u. S.GOY,
Apotheker Ztg., 23, 373 (1908).
60. F.BOURION u. E.ROYER,
Compt.Rend. 178, 1171 (1924).
61. K.A.HOFMANN u. KIRMREUTHER,
Ber.Deut.Chem.Ges. 41, 314 (1908).
62. A.K.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
Z.Anorg.Allg.Chem. 297, 65 (1958).
63. A.G.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
Z.Anorg.Allg.Chem. 312, 230 (1961).
64. T.HARTH,
Z.Anorg.Allg.Chem. 14, 323 (1897).

65. A.K.AGRAWAL u. R.C.MEHROTRA,
Proc.Ind.Acad.Sci. A68, 123 (1968).
66. L.NEWMAN u. D.N.HUME,
J.Amer.Chem.Soc. 81, 5901 (1959).
67. A.TRAMER,
J.chim.Phys. 59, 234 (1962).
68. A.TRAMER,
J.chim.Phys. 59, 243 (1962).
69. F.BOURION u. E.ROUYER,
Ann.Chimie 10, 263 (1928).
70. J.W.BATS,
Acta Crystallogr. B33, 466 (1977).
71. A.SEQUEIRA,
Acta Crystallogr. 18, 291 (1965).
72. C.W.F.T.PISTORIUS u. J.C.A.BOEYENS,
J.Chem.Phys. 48(3), 1018 (1968).
73. D.SMITH,
J.Phys.Chem. 74, 2375 (1970).
74. N.ELLIOTT u. J.HASTINGS,
Acta Crystallogr. 14, 1018 (1961).
75. D.F.C.MORRIS,
Acta Crystallogr. 14, 547 (1961).
76. D.F.SHRIVER u. J.POSNER,
J.Amer.Chem.Soc. 88, 1672 (1966).
77. International Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham 1962.
78. R.C.SECCOMBE u. C.H.L.KENNARD,
Journ. of organomet.Chem. 18, 243 (1969).

79. K.YVON, W.JEITSCHKO u. E.PARTHE,
J.Appl.Cryst. 10, 73 (1977).
80. L.PAULING,
"The Chemical Bond", Cornell University Press,
Ithaca, New York 1967.
81. D.FINK u. R.HOPPE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 422, 1 (1976).
82. R.D.SHANNON u. C.T.PREWITT,
Acta Crystallogr. B25, 925 (1969).
83. D.GRDENIC,
Quart.Rev. 19, 303 (1965).
84. G.M.SHELDRIK,
Programs for Crystal Structure Determination,
Cambridge 1976.
85. D.M.ADAMS,
"Inorganic Solids", John Wiley & Sons, London,
New York, Sydney, Toronto 1974.
86. A.F.WELLS,
"Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press,
Oxford 1975.
87. K.DORNBERGER-SCHIFF u. H.GRELL-NIEMANN,
Acta Crystallogr. 9, 593 (1956).
88. J.A.A.KETELAAR, C.H.MAC GILLAVRY u. R.A.RENES,
Rec.trav.chim. 66, 501 (1947).
89. B.MOROSIN u. A.NARATH,
J.Chem.Phys. 40, 1958 (1964).
90. H.J.BERTHOLD, D.HAAS, R.TAMME, K.BRODERSEN,
K.P.JENSEN, D.MESSER u. G.THIELE,
Z.Anorg.Allg.Chem., 456, 29 (1979).

91. M.SANDSTRÖM,
Dissertation, Universität Stockholm 1978.
92. W.NIEUWENKAMP, J.M.BIJOVOET,
Z.Krist. 81, 469 (1932).
93. F.A.BANNISTER u. M.H.HEY,
Nature 134, 855 (1934).
94. E.WERNER,
Acta Chem.Scand. 18(8), 1823 u. 1851 (1964).
95. L.H.JONES,
"Inorganic Vibrational Spectroscopy", Vol. 1,
M.Dekker, Inc., New York 1971.
96. D.M.ADAMS u. D.C.NEWTON,
"Tables for Factor Group and Point Group Analysis",
Beckman, Croydon 1970.
97. "Chemie der Pseudohalogenide",
Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1979.
98. G.H.STOUT u. L.H.JENSEN,
"X-Ray Structure Determination",
McMillan Company, New York 1968.
99. M.J.BUERGER,
Wiley, New York 1965.
100. D.T.CROMER u. D.LIBERMAN,
J.Chem.Phys. 53, 1891 (1970).
101. W.J.A.M.PETERSEN u. J.H.PALM,
Acta Crystallogr. 20, 147 (1966).
102. O.LINDQUIST u. F.WENGELIN,
Ark.Kemi 28, 179 (1967).

103. J.HORNSTRA u. B.STUBBE,
Processing of paper tape output of single-crystal
diffractometer PW 1100,
Philips N.V., Eindhoven 1972.
104. C.K.JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge National
Laboratory 3794, Oak Ridge, June 1965.
105. H.BURZLAFF u. R.BÖHME,
unveröffentlicht.
106. W.KEHR,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).

Lebenslauf

Herbert M. Frohring

21.02.1948 geboren in Rehau

24.09.1977 Heirat

Schulausbildung

1954 - 1959 Volksschule Rehau

1959 - 1969 Schiller-Gymnasium

Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg

WS 1969/70 Fachrichtung Mathematik

SS 1970 Fachrichtung Chemie

01.07.1974 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

31.03.1978 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Berufstätigkeit

01.10.1977 - studentische Hilfskraft am Institut
für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

01.04.1978 - wissenschaftliche Hilfskraft dto.

16.10.1979 - wissenschaftlicher Mitarbeiter dto.

heute

